21 AUG'61R

UNIVERSITY LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF
Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 176 | Mai 1961 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt

Stauff, J. und *K. N. Mehrotra*, Bestimmung der Hydratation eines Proteins durch Lichtstreuung (mit 7 Abbildungen) 1

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös-Loránd-Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und *S. Rohrsetzer*, Über den Einfluß des Gefrierens auf die Stabilität der Emulsionen (mit 3 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 9

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös-Loránd-Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und *A. Marciniak-Fabian*, Über den Einfluß des Gefrierens auf die Albuminsole (mit 6 Abbildungen) 11

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Schönert, Hansjürgen, Lichtstreuung, osmotischer Druck und Sedimentationsgleichgewicht in polydispersen Polyelektrolytlösungen 14

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

Mackay, D. and *P. Meares*, Ion-Exchange Across a Cationic Membrane in Concentrated Solutions (with 2 figures and 1 table) 23

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prasad, Gur and *Satyeshwar Ghosh*, Stability of Lyophobic Sols. Part VIII. Influence of the Non-Electrolytes, Glucose and Urea on the Coagulation of Ferric Oxide Sol by Potassium Sulphate (with 1 figure and 4 tables) 29

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

QD549
.K92

Mit 50 Abbildungen in 87 Einzeldarstellungen und 20 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University Fukuoka (Japan)

Satake, Iwao and *Ryohei Matuura*, Studies with Copper (II) Soaps. Part I. Structural Investigations of Copper Soaps and their Complexes with Pyridine and Dioxane in Solid State (with 6 figures in 20 details and 5 tables) 31

Aus dem Gummilaboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Kalscheuren b. Köln

Westlinning, H. und *G. Butenuth*, Zur Deutung des Elastizitätsmoduls rußgefüllter Naturkautschukvulkanisate (mit 12 Abbildungen in 27 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) . . . 38

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen-Technischen Hochschule Aachen

Kilian, H. G., Kristallisieren und Schmelzen von verschiedenen Hochpolymeren nach röntgenographischen Messungen (mit 11 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) . . 49

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Kyushu University, Department of Applied Chemistry, Fakulty of Engineering, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Osamu Amano and *Motowo Takayanagi*, Dielectric γ-absorption of Poly-2-ethoxyethyl-methacrylate (with 1 figure). 62

Dolmetsch, H. (Siegburg), Anzeichen für eine Kettenfaltung in der Feinstruktur der Cellulose (mit 1 Abbildung) 63

Buchbesprechungen 64

Zur Besprechung eingegangene Bücher 68

Referate 69

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1. W. Jost-Göttingen, **Diffusion.** Methoden der Messung und Auswertung. X, 177 Seiten mit 57 Abb. und 19 Tab. 1957. Kart. DM 25,—

Band 2. H. Röck-Trostberg/Obb., **Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.** VIII, 169 Seiten mit 114 Abb. und 33 Tab. 1957. Kart. DM 24,—

Band 3. E. F. Greene und J. P. Toennies-Providence, R. I., **Chemische Reaktionen in Stoßwellen.** Übersetzt von H.-G. Wagner-Göttingen. XV, 202 Seiten mit 85 Abb. und 15 Tab. 1959. Kart. DM 25,—

Band 4. B. Honigmann-Ludwigshafen, **Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen.** XII, 161 Seiten mit 79 Abb. und 12 Tab. 1958. Kart. DM 26,—

Band 5. H. Röck-Trostberg/Obb., **Destillation im Laboratorium.** Extraktive und azeotrope Destillation. XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kart. DM 26,—

Band 6. Z. G. Szabó-Szeged, **Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen.** XII, 239 Seiten mit 15 Abb. und 53 Tab. 1961. Kart. DM 40,—

Band 7. H. Strehlow-Göttingen, **Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur.** Etwa XII, 208 Seiten mit 94 Abb. 1961. Kart. ca. DM 28,—

Die Sammlung wird fortgesetzt.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 176 Mai 1961 Heft 1

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt

Bestimmung der Hydratation eines Proteins durch Lichtstreuung

Von J. Stauff und K. N. Mehrotra

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1961)

Einleitung

Wenn es sich darum handelt, Angaben über die Solvatation oder die Größe der Solvathülle dispergierter und gelöster Substanzen zu machen, so ist zunächst klarzustellen, was unter diesen Begriffen zu verstehen ist.

1. Unter Solvatation wird eine Bindung – nämlich zwischen dispergierter Substanz und Dispersionsmittel – verstanden; die Solvathülle wird ausschließlich durch die gebundenen Dispersionsmittelmoleküle gebildet. Das Solvat ist gleich der Menge Dispersionsmittel (in g), das pro g dispergierte Substanz gebunden wird.

2. Stellt man das Verhalten einer Partikel als kinetische Einheit in den Vordergrund, wie es sich bei der Diffusion, der Sedimentation, dem Fließverhalten usw. offenbart, dann ist die Solvathülle ein Bestandteil der kinetischen Einheit. Ob hierbei alle Dispersionsmoleküle in der Solvathülle direkt an die Substanz gebunden sind, bleibt dahingestellt. Notwendig ist diese Voraussetzung nicht. Solvat ist die Menge Dispersionsmittel in g, die bei einer Bewegung der dispergierten Substanz (gerechnet in g) mitbewegt wird.

3. Als Solvathülle kann schließlich ein räumliches Gebiet um die dispergierte Substanz angesehen werden, in welchem die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Dispersionsmittels andere sind als in reinem Zustand; es genügt dabei die Vorstellung, daß das Dispersionsmittel in der Solvathülle eine andere freie Enthalpie besitze als im reinen Zustand. (Diese Verhältnisse wären denen der Grenzschichten an Phasengrenzflächen ähnlich; an der Grenzfläche Flüssig-Gas werden durch die Gasphase keine Moleküle gebunden. Die Störung der räumlichen Struktur der Flüssigkeit durch die Grenzfläche genügt bereits, um der angrenzenden Schicht besondere Eigenschaften aufzuprägen). Hier ist es ebenfalls nicht notwendig, direkt von einer Bindung wie im Falle 1 zu sprechen. Selbstverständlich muß die Besonderheit der beiden letzten Fälle, wo nur von einer Auszeichnung eines Teils des Dispersionsmittels – nämlich der Solvathülle – gegenüber dem übrigen gesprochen wird, von einer Wirkung der dispergierten Substanz herrühren, doch ist dazu die Wirkung einer Bindung im herkömmlichen Sinne nicht erforderlich. Es genügen bereits Wirkungen wie etwa die, die zu der Ausbildung von „Eisberg-Strukturen" führen, bei denen ja die Bindungskräfte zwischen den Wassermolekülen und nicht die zwischen Wasser und gelöster Substanz entscheidend sind.

Im allgemeinen brauchen diese drei Vorstellungen über die Natur der Solvathülle nicht zum gleichen Ergebnis hinsichtlich ihrer Größe und Struktur zu führen. So können je nach dem zur Messung benutzten physikalisch-chemischen Effekt auch verschiedene Ergebnisse erhalten werden.

Wenn nun in der vorliegenden Arbeit über eine Methode der Bestimmung der Hydratation von Proteinen am Beispiel des Rinderserumalbumins[1]) berichtet wird, so möge betont sein, daß die Methode nur Aussagen entsprechend der allgemeinsten Definition 3 zu machen gestattet.

Das Prinzip der Methode beruht auf einer geeigneten Auswertung von Lichtstreuungs- und Brechungsinkrementbestimmungen eines Mehrstoffsystems, in dem Protein und Wasser je eine Komponente darstellen. Die Methode wurde bereits von *Ewart*, *Roe*, *Debye* und *McCartney* (1) auf Lösungen von Hochpolymeren in 2 Lösungsmitteln mit verschiedenem Brechungsindex angewandt und zur Berechnung der Bindung einer Lösungsmittelkomponente benutzt.

In wäßrigen Proteinlösungen sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als die An-

[1]) Abkürzung für Rinderserumalbumin: RSA.

wesenheit von Puffersalz zur Konstanthaltung der Ladung des Proteins zunächst unerläßlich ist; man muß notwendigerweise von einem 3-Komponenten-System ausgehen. Wie sich aus der nachfolgend mitgeteilten Theorie ergibt, muß eine weitere Komponente zugesetzt werden, die einen möglichst vom Wasser verschiedenen Brechungsindex besitzt und vom Protein möglichst wenig – am besten überhaupt nicht – gebunden wird. In der vorliegenden Arbeit werden Glycerin und Chloräthanol benutzt. Nach Extrapolation der aus den Meßergebnissen solcher Systeme erhaltenen Werte auf die Pufferkonzentration Null (vgl. w. u.) erhält man die Änderung der Konzentration des Wassers im Gemisch, wenn der Mischung 1 g je Volumeneinheit Protein zugesetzt wird. Was zunächst bestimmt werden kann, ist somit nur die Menge Wasser, die bei Zugabe einer bestimmten Menge Protein aus der Lösungsmittelmischung verschwindet; wieviel sich davon in der Solvathülle befindet und welche Zusammensetzung diese hat, läßt sie nicht ohne weiteres angeben. Eine Beantwortung der Frage ist aber möglich, wenn man die Theorie der Adsorption aus Lösungen (2) heranzieht.

Theorie[2])

a) Lichtstreuung

Die Lichtstreuung eines flüssigen Mehrkomponentensystems läßt sich nach der Theorie von *Zernike* (3) in der Erweiterung von *Brinkman* und *Hermans* (4) berechnen. Es gilt für eine Mischung mit 4 Komponenten.

$$\frac{\Delta\tau}{AV} = -\frac{\begin{vmatrix} 0 & n_2 & n_3 & n_4 \\ n_2 & G_{22} & G_{23} & G_{24} \\ n_3 & G_{32} & G_{33} & G_{34} \\ n_4 & G_{42} & G_{43} & G_{44} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} G_{22} & G_{23} & G_{24} \\ G_{32} & G_{33} & G_{34} \\ G_{42} & G_{43} & G_{44} \end{vmatrix}} \qquad [1]$$

Darin bedeuten $\Delta\tau$ = Trübungsdifferenz zwischen Lösung und mehrkomponentigem Lösungsmittel, A = Konstante, V = Volumen der Mischung, n = Brechungsindex, m_i = Konzentration in Mol/Volumeneinheit, G = freie Enthalpie, μ = chemisches Potential, $G_{ij} = \frac{\partial^2 G}{\partial m_i\, \partial m_j} = \frac{\partial \mu_i}{\partial m_j}$, $n_i = \partial n/\partial m_i$. Es haben: Beliebiges organisches Lösungsmittel Index 1, Wasser Index 2, Protein Index 3 und Puffer Index 4.

[2]) Die Theorie der Lichtstreuung von Mehrkomponentensystemen ist von *A. Peterlin* in: *Stuart*, Das Makromolekül in Lösung (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953, S. 340ff.), ausführlich behandelt worden. Da die hier benutzten Gleichungen eines 4-Komponenten-Systems, bei denen 2 durch Extrapolation vernachlässigt werden, grundsätzlich nichts Neues bringen, genügt es, die Theorie im folgenden nur kurz anzudeuten.

Werden nun Messungen mit verschiedener Pufferkonzentration (Index 4) vorgenommen und die Ergebnisse auf Null extrapoliert, so fallen – wie man sich leicht überzeugen kann – die Reihen und Spalten der Determinanten fort, die $i = 4$ oder $j = 4$ enthalten. Rechnet man den verbleibenden Teil der Determinante aus und setzt $m_j = c_j\, V/M$; sowie

$$(H_3)_M = \frac{32}{3}\,\frac{\pi^3}{\lambda^4 N_L}\, n^2_M \left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_M,$$

(c_i = Gewichtskonzentration, M_i = Molgewicht)

erhält man

$$\frac{\Delta\tau}{c_3 (H_3)_M} = M_3\, \frac{\left[1 - \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \Big/ \frac{\partial n}{dc_3}\right) \frac{M_2\, G_{23}}{M_3\, G_{22}}\right]^2}{1 + (\partial \ln f_3/\partial \ln c_3) - m_3 G_{23}^2/RT\, G_{22}} + \frac{M_2^2\, RT\, (\partial n/\partial c_2)^2}{m_3\, M_3\, (\partial n/\partial c_3)^2} \left(\frac{1}{G_{22}} - \frac{1}{G_{22}^0}\right). \qquad [2]$$

Hierbei ist berücksichtigt, daß

$$G_{33} = RT \left(\frac{1}{m_3} + \frac{\partial \ln f_3}{\partial m_3}\right) \qquad [3]$$

(f = Aktivitätskoeffizient) ist. G_{22}^0 ist der Wert des „Lösungsmittels", d. h. des Gemischs ohne die Komponente 3 (z. B. Protein).

Wird nun auch noch auf die Proteinkonzentration $c_3 \to 0$ extrapoliert, so ist wegen $G_{22}^0 = \lim_{c_3 \to 0} G_{22}$ der 2. Summand der Gleichung [2] vernachlässigbar, und der Nenner des 1. Summanden wird 1.

Es ergibt sich somit

$$\lim_{\substack{c_3 \to 0 \\ c_4 \to 0}} \left(\frac{\Delta\tau}{c_3 (H_3)_M}\right) \equiv \left(\frac{\Delta\tau}{c_3 H_3}\right)_{0\,M} = M_3 \left[1 - \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \Big/ \frac{\partial n}{\partial c_3}\right) \frac{M_2\, G_{23}}{M_3\, G_{22}}\right]^2. \qquad [4]$$

Es ist nun

$$\frac{M_2 G_{23}}{M_3 G_{22}} = \frac{M_2\, (\partial \mu_2/\partial m_3)}{M_3\, (\partial \mu_2/\partial m_2)} = -\frac{M_2\, \partial m_2}{M_3\, \partial m_3} = -\frac{\partial c_2}{\partial c_3}. \qquad [5]$$

Letzterer Ausdruck bedeutet aber die Änderung der Konzentration der Komponente 2 bei Zugabe von 1 g/V der Komponente 3. Sie entspricht der „scheinbaren" Solvatation der Komponente 2 an die Komponente 3 unter den Bedingungen der Extrapolation. Es ist nun zweckmäßig, eine Größe

$$\alpha \equiv -\frac{\partial c_2}{\partial c_3} \qquad [6]$$

zu definieren, die die Änderung der Gewichtskonzentration in (g/ml) der Komponente 2 bei Zugabe von 1 g/ml der Komponente 3 angibt.

Die in der Gleichung [2] auftretende Konstante H_3 läßt sich durch Bestimmung der extrapolierten Streuwerte in einer einzigen Lösungsmittelkomponente (Wasser) eliminieren. Es ist

$$\lim_{\substack{c_1\to 0\\ c_3\to 0\\ c_4\to 0}}\left(\frac{\Delta\tau}{c_3}\right)_{c_1\to 0} \equiv \left(\frac{\Delta\tau}{c_3}\right)_{0W} = (H_3)_{0W}\, M_3$$

$$= \frac{32}{3}\,\frac{\pi^3}{\lambda^4 N_L}\, n^2_{0W}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)^2_{0W} M_3 \,. \quad [7]$$

Zur Abkürzung werden

$$\lim_{\substack{c_3\to 0\\ c_4\to 0}}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{c_3\to 0} \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0M},$$

$$\lim_{\substack{c_1\to 0\\ c_3\to 0\\ c_4\to 0}}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{c_1\to 0} \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0W},$$

$$\lim_{\substack{c_3\to 0\\ c_4\to 0}}\left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{c_3\to 0} \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{0M}$$

gesetzt, worin der Index W auf Wasser, der Index M auf die Gesamtmischung hindeuten. Aus den Gleichungen [5], [4], [6] und [7] ergibt sich

$$-\alpha = \left[\frac{\left(\frac{\Delta i}{c_3}\right)^{\frac{1}{2}}_{0M} n_{0W}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0W}}{\left(\frac{\Delta i}{c_3}\right)^{\frac{1}{2}}_{0W} n_{0M}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0M}} - 1\right]\frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0M}}{\left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{0M}}. \quad [8]$$

In dieser Gleichung ist berücksichtigt worden, daß $\Delta i = K\,\Delta\tau$ ist. (Δi = Differenz der abgelesenen Skalenteile in der Lichtstreuungsapparatur, K = Kalibrierungskonstante). Da K bei der Messung unverändert bleibt bzw. durch einen Bezugsstandard korrigiert werden kann, hebt sie sich in Zähler und Nenner der Gleichung [8] heraus.

Setzt man

$$[(\Delta i/c_3)_{0M}/(\Delta i/c_3)_{0W}]^{\frac{1}{2}} \equiv \chi_0\,, \quad [9]$$

so kann Gleichung [8] in der Form

$$-\alpha = \left[\chi_0\,\frac{n_{0W}}{n_{0M}}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0W} - \left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0M}\right]\Big/\left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{0M} \quad [10]$$

geschrieben werden.

b) Scheinbare und wahre Solvatation

Bei Problemen der Adsorption ist es üblich, eine bestimmte Menge Substanz adsorbiert an der Gewichtseinheit Adsorptionsmittel anzugeben oder die Menge adsorbierter Substanz je Flächeneinheit und gleichzeitig die spezifische Grenzfläche des Adsorptionsmittels anzugeben. Der Besetzungszustand ist dann jeweils leicht zu errechnen. Die Solvatation nach der 3. Definition kennzeichnet einen Raum oder eine Hülle um die dispergierte Substanz, deren Volumen, Zusammensetzung und Eigenschaften angegeben werden sollen. Als Maß für die Zusammensetzung scheint die Volumenfraktion oder Volumenkonzentration das anschaulichste Bild zu vermitteln; sie entspricht unmittelbar der Besetzungsdichte einer Grenzfläche. Sind V_σ Volumen der Solvathülle, $w_{\sigma 1}$ und $w_{\sigma 2}$ die Gewichte der in der Solvathülle vorhandenen Substanzen, ϱ_{10} und ϱ_{20} deren Dichten im reinen Zustand, so sind

$$\varphi_{\sigma 1} = \frac{w_{\sigma 1}}{\varrho_{10} V_\sigma} \quad \text{und} \quad \varphi_{\sigma 2} = \frac{w_{\sigma 2}}{\varrho_{20} V_\sigma}$$

die Volumenkonzentrationen der Substanz 1 und 2 in der Hülle[3]).

Sind φ_1 und φ_2 die Volumenkonzentrationen ($\varphi_i = w_i/\varrho_{i0}\, V$) der Komponenten 1 und 2 in der Mischung, so ist wegen $c_2 = \varrho_{20}\,\varphi_2$ und Gl. [6]

$$-\alpha = \varrho_{20}\,\frac{\partial \varphi_2}{\partial c_3}\,. \quad [11]$$

Wenn die Mischungen durch Auffüllen der Komponente 1 mit Komponente 2 auf V hergestellt werden, ist φ_2 nicht von vornherein bekannt, da $\varphi_1 + \varphi_2$ nicht unbedingt gleich 1 ist. Es ist aber $\varphi_2 = (\varrho_\varphi - \varphi_1\,\varrho_{10})/\varrho_{20}$, wobei ϱ_φ die Dichte der Mischung ist.

Nun ist

$$d\varphi_2 = \frac{1}{\varrho_{20}}\left(\frac{d\varrho_\varphi}{d\varphi_1} - \varrho_{10}\right) d\varphi_1 = \frac{\varkappa}{\varrho_{20}}\, d\varphi_1\,, \quad [12]$$

wenn der Klammerausdruck als $\varkappa$ bezeichnet wird. Aus den Gleichungen [11] und [12] erhält man dann

$$\alpha = \varkappa\,\frac{\partial \varphi_1}{\partial c_3} \quad [13]$$

und aus den Gleichungen [10] und [12]

$$\alpha = \left[\chi_0\,\frac{n_{0W}}{n_{0M}}\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0W} - \left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{0M}\right]\varkappa\Big/\left(\frac{\partial n}{\partial \varphi_1}\right)_{0M}. \quad [14]$$

$\varkappa$ ist für Glycerin 0,98 und für Chloräthanol 0,96. In dieser Form wurde die Gleichung für die Berechnung von α benutzt.

Bei Auflösung von 1 g Substanz 3 (Protein) in 1 ml der Mischung ändert sich die Gewichtskonzentration der Substanz 2 in der Mischung unter Auslassung der Substanz 3

[3]) Die Volumenfraktionen sind

$$\varphi^*_{\sigma 1} = \frac{w_{\sigma 1} V_{s\sigma 1}}{V_\sigma} \quad \text{und} \quad \varphi^*_{\sigma 2} = 1 - \varphi^*_{\sigma 1}\,.$$

Da über die partiellen spezifischen Volumen $V_{s\sigma}$ in der Solvathülle zunächst keine Angaben möglich sind, hat es wenig Sinn, sie als Meßgrößen der Zusammensetzung zu benutzen.

um den Betrag von α. Ist die Ausgangskonzentration vor Zugabe von 3

$$c_2 = w_2/V\,, \qquad [15]$$

so ist sie nachher

$$c_2' = (w_2 - w_{\sigma 2})/(V - w_{\sigma 1}\,V_{s1} - w_{\sigma 2}\,V_{s2})\,, \qquad [16]$$

wenn $w_{\sigma 1}$ und $w_{\sigma 2}$ g der Substanzen 1 und 2 von 1 g der Substanz 3 irgendwie der Mischung entzogen werden, z. B. als Solvathülle aufgebaut werden. (V_{s1} und V_{s2} sind ihre partiellen spezifischen Volumen in der Mischung). Es muß also gelten

$$-\alpha = \frac{\partial c_2}{\partial c_3} = c_2 - c_2'\,. \qquad [17]$$

Eine Ermittlung von $w_{\sigma 1}$ und $w_{\sigma 2}$ ist nicht möglich, da noch eine Gleichung fehlt. Es bleibt somit nur übrig, eine solche Gleichung ad hoc festzusetzen und zu prüfen, ob diese Festsetzung sinnvoll ist.

Versuchsweise kann man das Volumen der Solvathülle V_σ als konstant ansehen, was sinnvoller scheint, als eine solche Annahme für ihr Gewicht oder die Zahl der in ihr enthaltenen Moleküle zu machen. Zumindest ist diese Annahme unbedenklich, wenn die Konzentration der Komponente 1 (hier: zugesetztes organisches Lösungsmittel) sehr klein wird.

Wenn nun

$$w_{\sigma 1}\,V_{s1} + w_{\sigma 2}\,V_{s2} = V_\sigma' \qquad [18]$$

gesetzt wird, so ist das zunächst das Volumen, das aus der ursprünglichen Mischung bei Zugabe von 1 g/V Substanz 3 verschwunden ist. Das wirkliche Volumen V_σ der Solvathülle könnte nur angegeben werden, wenn deren Dichte bekannt wäre, was im allgemeinen nicht der Fall ist.

Definiert man nun $V_\sigma'/V = \lambda$, erhält man aus den Gleichungen [15], [16] und [17]

$$-\alpha = \frac{\lambda}{1-\lambda}\left(\frac{w_{\sigma 2}}{V_\sigma'} - \frac{w_2}{V}\right) \qquad [19]$$

und nach Division durch ϱ_{20}:

$$-\frac{\alpha}{\varrho_{20}} = \frac{\lambda}{1-\lambda}\left(\frac{w_{\sigma 2}}{\varrho_{20}\,V_\sigma'} - \frac{w_2}{\varrho_{20}\,V}\right) = \frac{\lambda}{1-\lambda}\,(\varphi_{\sigma 2}' - \varphi_2), \qquad [20]$$

wenn φ wieder die Volumenkonzentration bedeutet. Gleichung [20] bietet nun eine Möglichkeit λ bzw. V_σ' und $w_{\sigma 1}$ und $w_{\sigma 2}$ experimentell zu ermitteln. Wird α nach φ_2 differenziert, ergibt sich

$$-\frac{1}{\varrho_{20}}\frac{d\alpha}{d\varphi_2} = \frac{\lambda}{1-\lambda}\frac{d\varphi_{\sigma 2}'}{d\varphi_2} - \frac{\lambda}{1-\lambda}\,. \qquad [21]$$

Der Differentialquotient der rechten Seite ist zwar unbekannt, bei Annäherung an den Wert $\varphi_2 \to 1$ sollte er jedoch Null werden, da selbstverständlich in reiner Komponente 2 (z. B. Wasser) die Solvathülle ebenfalls aus reiner Komponente bestehen muß. Es sollte also gelten

$$\lim_{\varphi_2 \to 1}\left(\frac{d\alpha}{d\varphi_2}\right) = \varrho_{20}\,\frac{\lambda}{1-\lambda} = \text{const.} \qquad [22]$$

Damit wäre dann auch

$$\lambda_{\varphi_2 \to 1} = \frac{V_\sigma'}{V} = \frac{w_{\sigma 2}}{\varrho_{20}\,V} \qquad [23]$$

gegeben.

Die Annahme der Konstanz von λ bei verschwindender Konzentration der Komponente 1 konnte durch das Experiment im großen und ganzen bestätigt werden; wie weit dies für das gesamte Mischungsgebiet der Komponenten 1 und 2 zutrifft, ist natürlich fraglich.

Experimenteller Teil

Als Substanz, deren Hydratation es zu untersuchen galt, wurde Rinderserumalbumin gewählt. Dieses wurde in Gemischen von wäßrigem Acetatpuffer vom p_H 4,4 und Glycerin bzw. Chloräthanol gelöst. Von den Gemischen wurde die Lichtstreuung, der Brechungsindex n und die Größen $(\partial n/\partial \varphi)$ unter den verschiedensten Variationen bestimmt.

Zur Bestimmung der Lichtstreuung diente eine einfache Apparatur, die aus einer wassergekühlten Quecksilberhochdrucklampe St 75 (Quarzlampengesellschaft Hanau) mit Blenden und Filtern (Interferenzfilter für 436 mμ, Schott u. Gen., Mainz) und einem hochempfindlichen Sekundärelektronenvervielfacher Typ EMI (6094), ebenfalls mit einem Blendensystem ausgestattet, bestand. Ein lichtdichter Kasten enthielt sowohl Lampe als auch Vervielfacher. Da nur die 90°-Streuung gemessen zu werden brauchte, wurden Glasküvetten mit rechteckigem Querschnitt verwandt. Das Streuvolumen des Lichts betrug 1,5 × 4 × 3 mm. Als Lichtfänger diente ein *Rayleigh*-Horn aus Plexiglas, das außen geschwärzt war. Der SEV wurde mit einem Gerät gespeist, welches eine hochstabilisierte Spannung (1.10^{-5}%) von 1000 bis 1800 V lieferte. Die Spannung für die Quecksilberlampe wurde mit einem besonderen Wechselspannungskonstanthalter geregelt. Die Apparatur wurde mit Benzol kalibriert; als Standard diente ebenfalls Benzol.

Die Reinigung der Lösungen wurde in einer Laborzentrifuge (PHYWE, Pirouette) bei 15000 Umdrehungen pro Minute vorgenommen.

Der Brechungsindex der Mischungen wurde in einem Pulfrich-Refraktometer bestimmt, als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe mit Interferenzfilter 436 mμ.

Die Brechungsinkremente wurden mit einem Gerät zur Bestimmung von Brechungsindexdifferenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel nach dem Prinzip von *Debye* in der Modifikation von *Brice* und *Halwer* (9) auf 2 Stellen der 6. Dezimale genau ermittelt.

Das verwendete RSA wurde von den Behringwerken (Marburg) bezogen. Alle Messungen wurden mit einer einzigen Charge durchgeführt. Wasser wurde in einer Quarzapparatur dreimal destilliert, Glycerin und Chloräthanol vor Verwendung im Vacuum destilliert. Alle Messungen wurden bei 20° ± 0,3 ausgeführt.

Die Mischungen wurden folgendermaßen hergestellt: Jeweils 10, 20 . . . 90 ml Glycerin bzw. Chloräthanol wurden mit wäßriger Pufferlösung auf 100 ml aufgefüllt. Die Konzentrationen des Puffers betrugen 0,025, 0,05 und 0,1 Mol/l Acetat. Jedes dieser Lösungsmittel wurde zum Auflösen verschiedener Mengen Protein benutzt; das Protein wurde jeweils eingewogen (Halbmikrowaage).

Auswertung der Meßergebnisse

Die Brechungsindices n von Glycerin und Chloräthanol-Pufferlösungs-Gemischen für 436 mμ sind auf Abb. 1 in Abhängigkeit von φ_1 dargestellt. Nur bei hohem Wassergehalt – bis etwa 70% – zeigt sich ein Einfluß der Pufferkonzentration, bei niederem sind die Werte praktisch gleich. Die gleiche Abbildung enthält die Differentialquotienten $\partial n/\partial\varphi_1$ in Abhängigkeit von φ_1. Sie wurden durch graphische Differentiation der n—φ_1-Kurven

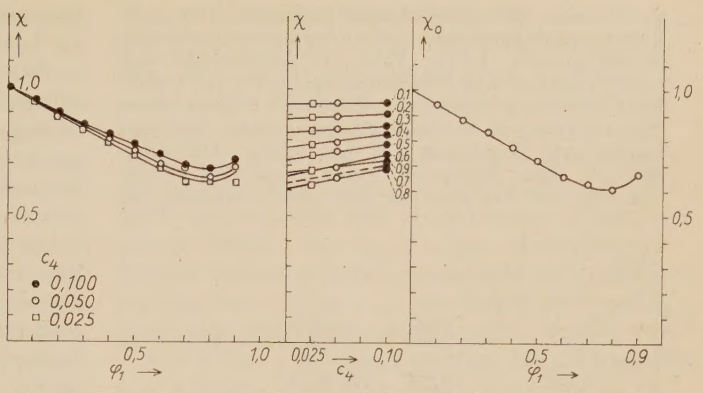


Abb. 2. RSA im System Glycerin-Wasser. Links: χ in Abhängigkeit von φ_1 bei verschiedenen Pufferkonzentrationen c_4. Mitte: χ in Abhängigkeit von c_4 für verschiedene φ_1. Rechts: $\chi_0 = \lim \chi_{c_4 \to 0}$ in Abhängigkeit von φ_1

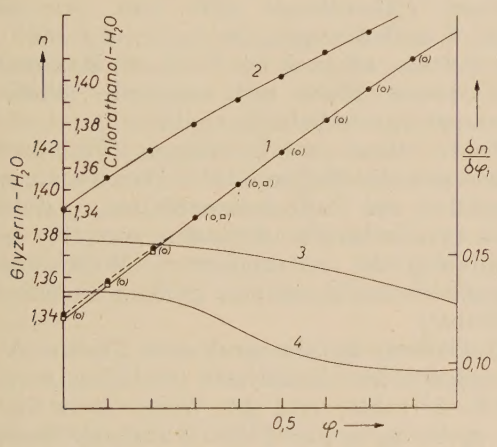


Abb. 1. Brechungsindex n (linker Maßstab, Kurven 1 u. 2) (rechter Maßstab, Kurven 3 u. 4) in Abhängigkeit von Glycerin-Wasser, Kurven 1 u. 3, Chloräthanol-Wasser, Kurven 2 u. 4. Gestrichelte Linie: 0,1 n Acetatpuffer

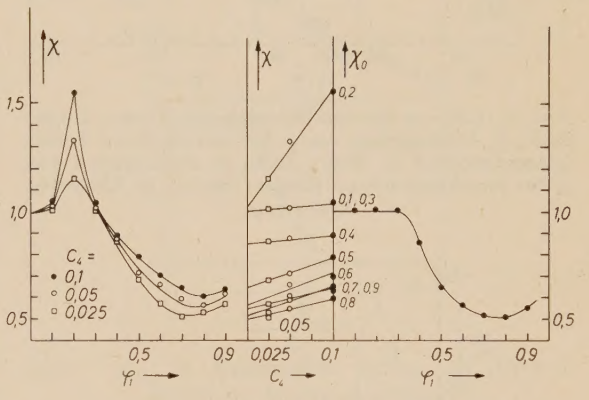


Abb. 3. RSA im System Chloräthanol-Wasser. Links: χ in Abhängigkeit von φ_1 bei verschiedenen Pufferkonzentrationen c_4. Mitte: χ in Abhängigkeit von c_4 für verschiedene φ_1. Rechts: χ_0 in Abhängigkeit von φ_1

gewonnen. Eine Extrapolation bei hohen Wassergehalten auf die Pufferkonzentration Null ergab geringe Abweichungen in der 3. Stelle hinter dem Komma, was für die hier erstrebte Genauigkeit nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

χ und $\partial n/\partial c_3$ wurde durch Messung der Lichtstreuung und von Δn von proteinhaltiger und proteinfreier Mischung für 4 Proteinkonzentrationen (0,05 bis 0,3%) gewonnen. Δi ist die Differenz der Streuintensität (gemessen in Skalenteilen) zwischen der proteinhaltigen und proteinfreien wäßrigen Lösung bzw. Mischung. Nach Division durch die Proteinkonzentration c_3 wurde der Grenzwert für $\Delta i/c_3$ durch Extrapolation auf Null ermittelt. $\Delta i/c_3$ war in jedem Fall eine lineare Funktion von c_3. $\partial n/\partial c_3$ ist als Neigung der Geraden, die beim Auftragen von Δn (Brechungsindex-Differenz: proteinhaltige–proteinfreie Mischung) gegen c_3 erhalten wird, zu bestimmen.

Für χ und $\partial n/\partial c_3$ ist eine Extrapolation der bei den Pufferkonzentrationen 0,025 und 0,05 und 0,1 bestimmten Werte auf die Konzentration 0 unerläßlich.

Das Verfahren ist im einzelnen auf den Abb. 2 und 3 für χ und auf den Abb. 4 und 5 für $\partial n/\partial c_3$ dargestellt. Links sind die bestimmten Werte in Abhängigkeit von

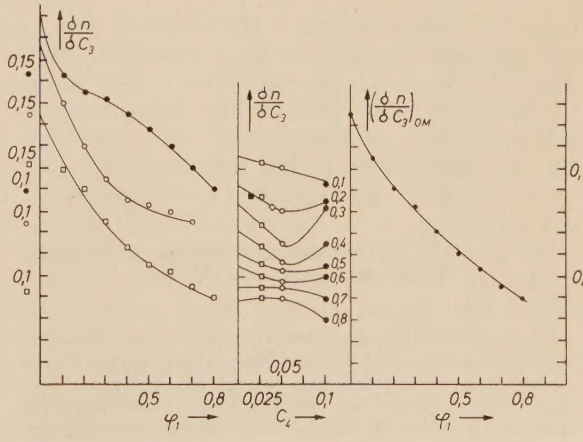


Abb. 4. RSA im System Glycerin-Wasser. Links: $\partial n/\partial c_3$ in Abhängigkeit von φ_1 bei verschiedenen Pufferkonzentrationen c_4. (Die Kurven sind entsprechend den Kennzeichnungen an der linken Ordinate verschoben). Mitte: $\partial n/\partial c_3$ in Abhängigkeit von c_4. Rechts: $(\partial n/\partial c_3)_0 = \lim (\partial n/\partial c_3)_{c_4 \to 0}$ in Abhängigkeit von φ_1

φ_1 (Glycerin bzw. Chloräthanol) angegeben. Durch die Punkte wurde jeweils die sich am besten anschmiegende Kurve gezogen. In der Mitte der Abbildungen sind diese Punkte nochmals in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration c_4 aufgetragen. Hierdurch wurden wieder Kurven gezogen, zu deren Festlegung nur dann der interpolierte Kurvenzug auf der linken Abbildungsseite zu Hilfe genommen wurde, wenn die Fehlerstreuung groß war (dies war, wie leicht erkennbar, nur

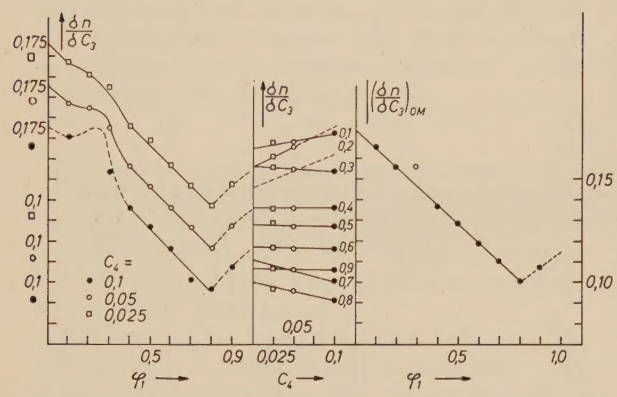


Abb. 5. RSA im System Chloräthanol-Wasser. Links: $\partial n/\partial c_3$ in Abhängigkeit von φ_1 bei verschiedenen Pufferkonzentrationen c_4. Mitte: $\partial n/\partial c_3$ in Abhängigkeit von c_4 bei verschiedenem φ_1. Rechts: $(\partial n/\partial c_3)_0$ in Abhängigkeit von φ_1

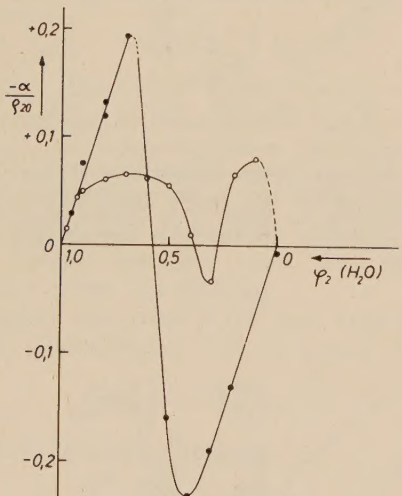


Abb. 6. $-\alpha/\varrho_{20}$ in Abhängigkeit von φ_2. ○ Glycerin-Wasser ● Chloräthanol-Wasser

in Ausnahmefällen, hauptsächlich bei hohen Konzentrationen notwendig). Die auf Null extrapolierten Werte dieser Kurven wurden nun erneut als Funktion von φ_1 auf den rechten Teil der Abbildung übertragen; sie sind die Grenzwerte für $c_4 \to 0$ die zur Berechnung, von α nach Gl. [14] benutzt wurden.

Sämtliche Kurven für $c_4 \to 0$ verlaufen derart, daß gerade für geringe φ_1 eine Interpolation leicht möglich ist. Dies ist wichtig, da es darauf ankommt, die $\alpha - \varphi_1$-Kurve für möglichst geringe φ_1 ausreichend genau zu bestimmen.

Der Einfluß des Puffers ist in den beiden untersuchten Systemen unterschiedlich:

Beim *Glycerin* fällt der Lichtstreuungsquotient χ bis $\varphi_1 = 0{,}8$ und $\partial n/\partial c_3$ im ganzen Bereich bei allen Pufferkonzentrationen monoton mit wachsendem φ_1 ab. Beide Größen scheinen aber in komplizierter Weise von der Puffer- und der Glycerinkonzentration abzuhängen. Doch scheint zwischen $c_4 = 0{,}05$ und 0,025 eine annähernd lineare Abhängigkeit gültig zu sein. (Eine Nachprüfung von $\partial n/\partial c_3$ bei $\varphi_1 = 0{,}2$ und $c_4 = 0{,}0125$ und 0,0375 konnte dies etwa bestätigen; vgl. Abb. 4). Trotzdem mögen die extrapolierten Werte für das Glycerinsystem nicht ganz sicher sein.

Beim *Chloräthanol* tritt nun, wie die Abb. 3 und 5 zeigen, bei $\varphi_1 = 0{,}2$ bis 0,3 sowohl bei χ als auch bei $\partial n/\partial c_3$ ein Maximum auf, dessen Höhe mit steigender Pufferkonzentration erheblich zunimmt[4]).

Trotz dieses merkwürdigen Verhaltens lassen sich die Meßpunkte in Darstellung als Funktion der Pufferkonzentration c_4 durch etwa gerade Linien verbinden, was eine Bestimmung der extrapolierten Werte sehr erleichtert und ihnen eine größere Sicherheit verleiht[5]).

Auffallend ist die praktisch lineare Abhängigkeit der Grenzwerte $(\partial n/\partial c_3)_{0M}$ von 1 (Abb. 5 rechts) und der Wert von etwa 1 für χ_0 bis $\varphi_1 = 0{,}3$ (Abb. 3 rechts). Beides erleichtert die Berechnung von α für kleine φ_1 beträchtlich und verleiht ihnen eine größere Sicherheit als den entsprechenden α-Werten des glycerinhaltigen Systems.

Diskussion der Ergebnisse

Die nach Gl. [14] berechneten Werte für α beider Systeme sind in Abb. 6 dargestellt. Die Abhängigkeit der Größe α von φ_1 zeigt deutlich, daß die „scheinbare Bindung" von Lösungsmittel durch das Protein stark durch die Eigenschaften der Komponenten des gemischten Lösungsmittels beeinflußt wird und Verhältnissen entspricht, wie sie bei der

[4]) Die Ursache dieses Verhaltens dürfte in einer Beeinflussung der Flüssigkeitsstruktur durch die Pufferionen liegen; da diese Erscheinung mit dem Ziel der Arbeit nicht in direktem Zusammenhang stand, wurde ihre Aufklärung nicht weiter verfolgt.

[5]) Es fällt nur ein einziger Wert – $\partial n/\partial c_3$ für $\varphi_1 = 0{,}3$ – heraus, was aber sicher daran liegt, daß hier der Meßwert auf geringste Ungenauigkeiten in φ_1 und c_4 sehr empfindlich ist. Wenn man den Verlauf der Kurve auf Abb. 5 links betrachtet, die dort gestrichelt als mögliche Kurve eingezeichnet ist, wird dies verständlich.

„scheinbaren Adsorption" aus Lösungen beobachtet worden sind (vgl. 2).

Bei diesen kommt es vor, daß die Vorgänge durch die Konkurrenz von Lösungsmittel und gelöster Substanz mit der Grenzfläche des Adsorptionsmittels und durch die Wechselwirkungsenergie der Komponenten untereinander erheblich beeinträchtigt werden.

Das Chloräthanol-System entspricht einem Fall, wo die Komponente 1 (Chloräthanol) stärker gebunden wird als die Komponente 2 (Wasser); eine Bindung der Komponente 1, falls sie in geringer Konzentration vorliegt, jedoch durch Wechselwirkungskräfte zwischen 1 und 2 verhindert wird, insbesondere, da letztere in ersterer Näherung dem Quadrat der Konzentration von 2 proportional sind.

Komponente 2 wird im Bereich kleiner Konzentrationen von 1 nicht stärker gebunden, weil es eine wesentlich stärkere Affinität zur bindenden Substanz hat, sondern weil Komponente 1 zu stark von Komponente 2 in der Mischung festgehalten wird. Bei geringer Konzentration von 2 können die Wechselwirkungskräfte allerdings hinreichend klein werden, um einer Bindung von Komponente 1 nicht mehr im Wege zu stehen.

Beim Glycerin-System ist dieses Verhalten nur angedeutet. Das Minimum zwischen 70 und 80% kann möglicherweise durch ein Glycerinhydrat (1:2) hervorgerufen sein.

Die Verhältnisse werden am deutlichsten, wenn die Größe $\varphi_{\sigma 2}'$ nach Gl. [20] unter der Annahme eines im ganzen Mischungsgebiet konstanten λ berechnet wird. Abb. 7 zeigt das Ergebnis. ($\varphi_{\sigma 2}'$ ist der Volumenanteil des Wassers in der Solvathülle.) Danach besteht das Solvat beim Glycerinsystem bis etwa 10% Glycerin aus reinem Wasser, dann werden steigende Mengen Glycerin aufgenommen. Wahrscheinlich wird das Wasser auch bei höchsten Glycerinkonzentrationen nicht vollständig verdrängt.

Beim Chloräthanol-System bleibt die Wasserhülle praktisch bis zu etwa 30% Chloräthanol unverändert, wird aber dann sehr rasch durch Chloräthanol verdrängt, welches bis zur höchsten Konzentration alleiniger Bestandteil der Solvathülle bleibt. Bemerkenswerterweise findet der Umschlag von Hydrat zu Chloräthanolsolvat in einem Bereich statt, wo das Chloräthanol nach *Doty* und Mitarb. (5) eine Veränderung der Struktur des RSA bewirkt; die Anteile der Helix des Proteins ändern sich beim Überschreiten einer Chloräthanolkonzentration von etwa 50% zu höheren Werten. Das würde bedeuten, daß dieser Umschlag beim Überhandnehmen des Chloräthanols in der Solvathülle eintritt. Die beobachtete Änderung der Helixanteile würde aber sicher zur Folge haben, daß sich auch die Größe der Solvathülle ändert. Die mit konstantem λ berechneten Werte für $\varphi_{\sigma 2}'$ mögen deswegen in diesem Gebiet absolut genommen nicht mehr richtig sein. (Für $\varphi_{\sigma 2}'$ errechnen sich unter den gegebenen Voraussetzungen Werte von $-0{,}016$ bis $-0{,}08$, was auf der Abb. 7 wegen des kleinen Maßstabs nicht deutlich zu erkennen ist; dies mag mit einer Änderung von λ zusammenhängen.)

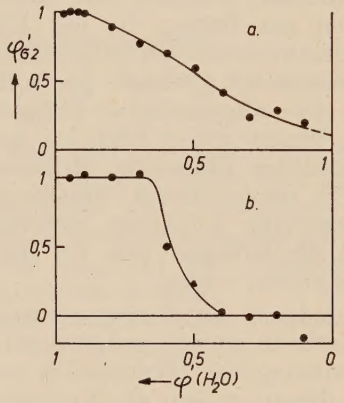


Abb. 7. $\varphi_{\sigma 2}'$ in Abhängigkeit von φ_2. a) Glycerin-Wasser b) Chloräthanol-Wasser

Trotz der vereinfachenden Annahme des konstanten Solvatvolumens ergibt sich immerhin insgesamt ein physikalisch sinnvolles Bild.

Der Verlauf von α wie auch der von $\varphi_{\sigma 2}'$ läßt erkennen, daß es möglich ist, eine Angabe über die Größe der in *reinem* Wasser auftretenden Solvathülle des Proteins zu machen. Die Voraussetzung, daß $d\varphi_{\sigma 2}'/d\varphi_2$ bei Verschwinden der Konzentration in der Komponente 1 gegen Null tendiert, wird durch den Verlauf der $\alpha - \varphi_1$-Kurve bei kleinen φ_1 erfüllt, und zwar für Glycerin etwa ab $\varphi_1 < 0{,}1$. Benutzt man Gl. [22], so erhält man einen Wert von im Mittel $0{,}62 \pm 0{,}05$ für $\lambda/(1-\lambda)$, was $\lambda = 0{,}38 \pm 0{,}015$ ergibt, und zwar für beide Systeme mit innerhalb der Meßfehler liegender Übereinstimmung. Der mittlere Standardfehler liegt bei $\pm$ 4% des Endwertes, was in Anbetracht der notwendigen Extrapolationen bei der Auswertung nicht viel ist.

λ hat die Bedeutung des Volumens Wasser in ml, das von 1 g Protein aus seinem

Lösungsmittel in unendlicher Verdünnung entfernt wird. Es entspricht also einem Solvatvolumen der Definition 3. Es kann zwar nicht gesagt werden, ob es das wirkliche Solvatvolumen V_σ ist, da es nur so berechnet werden kann, als ob in ihm die gleiche Dichte herrschte, die die Komponente 2 in der Mischung hat (vgl. Gl. [18]), und die Dichte der Hydrathülle unbekannt ist. Da umgekehrt das partielle spezifische Volumen des Wassers in der Mischung bekannt ist, kann angegeben werden, daß die Hydrathülle 0,38:0,998 $\simeq$ 0,38 g Wasser pro g Protein enthält.

Dieser Wert stimmt mit Messungen und Berechnungen anderer Autoren ganz gut überein. *Ritland, Kaesberg* und *Beeman* (6) berechneten aus Daten, die mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung gewonnen waren, Werte von 0,3 g Wasser pro g RSA bei Annahme eines abgeplatteten Ellipsoids und von 0,4 g Wasser pro g RSA bei Annahme eines gestreckten Ellipsoids. *Buchanan* und Mitarb. (7) fanden einen Bruttowert von 0,4 g Wasser pro g Protein, während nach *Oncley* (8) die Grenzen von 0,2 bis 0,45 g Wasser zu ziehen wären.

Die gefundenen Ergebnisse verdeutlichen, daß die Methode an sich geeignet sein sollte, zur Bestimmung der Hydratation von Proteinen zu dienen, sofern die Kennzeichnung der Hydratation entsprechend Definition 3 ausreichend ist. Um genaue Ergebnisse zu erzielen, ist es notwendig, χ und vor allem $\partial n/\partial c_3$ so exakt wie möglich zu bestimmen, wobei nicht zuletzt auf die Ermittlung der genauen Proteinkonzentration zu achten ist. Darüber hinaus leistet die Methode wertvolle Dienste, wenn es sich darum handelt, die Beeinflussung der Solvathülle durch andere Substanzen zu untersuchen, wobei vorteilhafterweise die Substanz, deren Einfluß man kennen möchte, als 3. Mischungskomponente (hier Index 1) verwendet werden kann. Von Nachteil ist die Extrapolation auf die Pufferkonzentration Null, was umständlich und der Genauigkeit abträglich ist; es soll daher in einer weiteren Arbeit untersucht werden, ob dieser Nachteil auszuschalten ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie möchten wir auf das beste für die Bereitstellung von Beihilfen danken, die diese Arbeit ermöglicht haben. Der eine von uns (*K. N. M.*) möchte der *Alexander von Humboldt*-Stiftung an dieser Stelle für die Bereitstellung eines Stipendiums ebenfalls bestens danken.

Zusammenfassung

Aus der Theorie der Lichtstreuung für Mehrkomponentensysteme nach *Zernike* lassen sich Beziehungen ableiten, in welchen die durch gelöste Substanzen hervorgerufene Änderung der Zusammensetzung eines Lösungsmittelgemischs durch Größen ausgedrückt wird, die durch Messungen der Streulichtintensität, des Brechungsindex und des Brechungsinkrements erhalten werden können. Zur Bestimmung der Solvatation von Proteinen in wäßriger Lösung mußte in einem System aus 4 Komponenten (Protein, Wasser, Puffer, organ. Lösungsmittel) gearbeitet werden, doch konnte es durch Extrapolation der Werte einer Komponente (Puffer) auf Null zu einem 3-Komponenten-System reduziert werden.

Auf diese Weise wurde von 2 untersuchten Lösungsmittelgemischen (Wasser-Glycerin und Wasser-Chloräthanol) die Änderung des Wassergehalts bei Zugabe von 1 g Rinderserumalbumin ermittelt. Da diese Änderung nur scheinbar der Solvatation des Proteins entspricht, mußte die „wahre" Solvatation durch eine Umrechnung, die der Theorie „scheinbarer Adsorption" analog ist, gewonnen werden.

Das Gewicht der Hydrathülle des Rinderserumalbumins in wäßriger Lösung ergab sich sowohl im Glycerin als auch im Chloräthanol–Wasser-System zu 0,38 g Wasser/g Protein.

Außerdem wurde die Zusammensetzung der Solvathülle in Abhängigkeit vom Glycerin- bzw. Chloräthanolgehalt ermittelt und gefunden, daß bei letzterem zwischen 40 und 50 Vol.-% ein Umschlag von einer reinen Wasserhülle in eine reine Chloräthanolhülle auftritt.

Schrifttum

1) *Ewart, R. H., C. P. Roe, P. Debye* u. *J. R. McCartney*, J. Chem. Phys. **14**, 687 (1946).

2) Vgl. dazu *J. Stauff*, Kolloidchemie, p. 332ff. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960).

3) *Zernike, F.*, Diss. (Amsterdam 1915); Arch. neerland (3 A) **4**, 74 (1918).

4) *Brinkman, H. C.* und *J. J. Hermans*, J. Chem. Phys. **17**, 574 (1949).

5) *Doty, P.*, Proc. 4th Internat. Congr. Biochem. (1958) Vol. VIII (Proteins) p. 18ff. (London 1960).

6) *Ritland, H. N., P. Kaesberg* u. *W. W. Beeman*, J. Chem. Phys. **18**, 1237 (1950).

7) *Buchanan, T. J., G. H. Haggis, J. B. Hasted* u. *B. G. Robinson*, Proc. Roy. Soc. (London), A **213**, 379 (1952).

8) *Oncley, J. L.*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **41**, 121 (1941).

9) *Brice, B. A.* u. *M. Halwer*, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 1033 (1951).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös-Loránd-Universität Budapest (Ungarn)

Über den Einfluß des Gefrierens auf die Stabilität der Emulsionen

Von A. Buzágh und S. Rohrsetzer

Mit 3 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 12. Dezember 1960)

I. Einleitung

Im Laufe unserer Untersuchungen (1) über den Einfluß des Gefrierens auf die Eigenschaften der Kolloide suspensoiden Charakters ist die Frage zwangsläufig aufgetaucht, wie sich die Einfachen Emulsionen – z. B. Öl-Wasser-Emulsionen – beim Gefrieren verhalten, inwiefern die bei den Suspensoiden festgestellten Regelmäßigkeiten bei den Emulsionen (Emulsoiden) zur Geltung gelangen.

Die über die Frostwirkung auf die Emulsionen vorliegenden Arbeiten behandeln diese Frage vorwiegend in technologischer Beziehung. Aus diesen Abhandlungen geht hervor, daß z. B. die Milch, sowie die natürlichen und synthetischen Latex-Emulsionen unter Einwirkung des Gefrierens eine Koagulation erleiden. Sonst sind aber die Bedingungen der Frostkoagulation der Emulsionen nicht bekannt. Wir haben deshalb für wünschenswert gehalten, unsere einschlägigen Untersuchungen auch auf die Emulsionen auszudehnen.

Es wurde der Einfluß des Gefrierens auf die Stabilität der Emulsionen in der Abhängigkeit von der Art und Konzentration der verschiedenen Emulgatoren, ferner von den Gefrierbedingungen untersucht.

II. Experimenteller Teil

Zu den Untersuchungen haben wir aus dem Samenöl der Sonnenblume *(Helianthus annus)* dargestellte Öl-Wasser-Emulsionen verwendet. Diese Emulsionen wurden für jede Versuchsreihe frisch hergestellt. Als Emulgator wurde Triäthanolamin, Eiweißalbumin bzw. Na-Seife angewandt. Die Seife haben wir aus Sonnenblumenöl hergestellt. Die Emulgierung wurde in einer Kolloidmühle ausgeführt. Um die groben Tropfen zu entfernen, ließen wir die Emulsion in einem Glaszylinder 4 Stunden lang entrahmen. Nachdem die obere Schicht entfernt wurde, erhielten wir eine Grundemulsion. Diese Grundemulsion wurde mit der Lösung des Emulgators zunehmender Konzentration versetzt und zur Untersuchung verwendet.

Um den Einfluß des Gefrierens auf die Beständigkeit der Emulsion zu prüfen, wurden die Proben 16 Stunden lang in einem Luftraum von —15° C stehen gelassen. Dann ließen wir die Proben nach dem Auftauen bei Zimmertemperatur 2 Stunden lang in einem Glaszylinder entrahmen. Parallel ließen wir auch die nicht gefrorenen Emulsionen 2 Stunden lang entrahmen. Die Konzentration der Emulsion, die die untere Schicht bildet, ist das Maß der Stabilität der Emulsion. Die Konzentration wurde mit der J—Br-Zahlbestimmung festgestellt.

III. Versuchsergebnisse

1. Einfluß der Art und Konzentration des Emulgators

Die Stabilität der Emulsionen ist – wie bekannt – in großem Maße von der Art und Konzentration des Emulgators abhängig. Deshalb ist es zu erwarten, daß die Rolle dieser Faktoren auch in der Frostbeständigkeit zum Ausdruck kommt.

Unsere diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

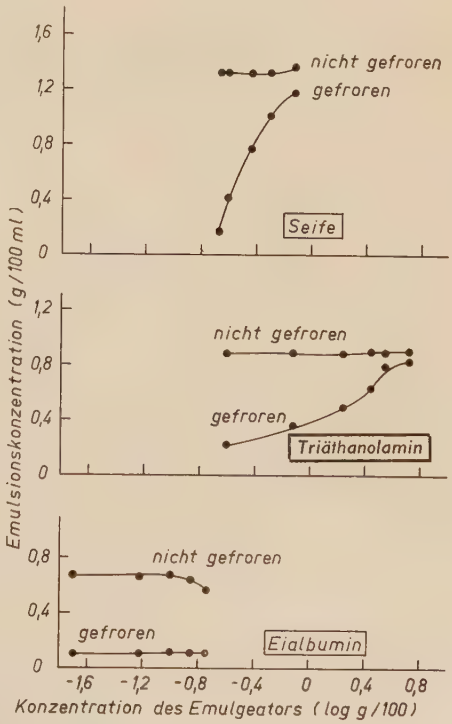


Abb. 1. Abhängigkeit der Frostkoagulation der Emulsionen von der Art und Konzentration des Emulgators

Auf die Abszisse wurde die Konzentration des Emulgators, auf die Ordinate die Konzentration der gefrorenen und nichtgefrorenen Emulsionen aufgetragen. Aus den dargestellten Kurven läßt sich vor allem feststellen, daß zwischen der Wirkung der drei angewandten Emulgatoren wesentliche Unterschiede bestehen. Die Unterschiede zeigen sich schon bei den nicht gefrorenen Proben.

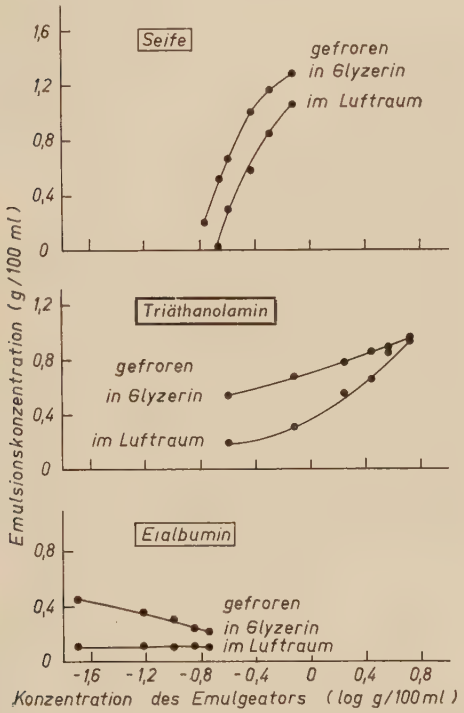


Abb. 2. Abhängigkeit der Frostkoagulation der Emulsionen von der Gefriergeschwindigkeit

Bei der Seife zeigt sich eine kleine Zunahme und beim Albumin eine kleine Abnahme der stabilisierenden Wirkung mit zunehmender Konzentration. Dagegen ist beim Triäthanolamin die stabilisierende Wirkung unabhängig von der Konzentration. Übrigens ist die absolute stabilisierende Wirkung (Konzentration der Emulsion) bei der Seife die größte.

Auch die Wirkung des Gefrierens ist bei den drei verschiedenen Emulsionen verschieden; gemeinsam ist nur, daß durch Gefrieren die Stabilität bei jeder Emulsion erniedrigt wird. Bei den mit Seife und mit Triäthanolamin stabilisierten Emulsionen ist die Erniedrigung der Stabilität um so kleiner, je größer die Konzentration des Emulgators ist. Bei den mit Albumin stabilisierten Emulsionen hat die Konzentration des Albumins keinen Einfluß auf die durch Gefrieren hervorgerufene Erniedrigung der Stabilität der Emulsionen.

Diese großen Unterschiede zwischen der Wirksamkeit der drei Emulgatoren dürften teilweise mit dem Unterschied der Adsorbierbarkeit und teilweise mit der Struktur der Adsorptionsschichten erklärt werden.

Bei der Seife ist die große stabilisierende Wirkung offenbar auf die orientierte Adsorption der Seifenmoleküle an den Öltröpfchen zurückzuführen.

2. Einfluß der Gefrierbedingungen

a) Um den Einfluß der *Kühlgeschwindigkeit* auf die Stabilität der Emulsionen zu untersuchen, wurden die Proben in einem Luftraum bzw. in Glyzerin bei $-15°$ C gefrieren gelassen. In Abb. 2 ist die Konzentration der langsam und schnell gefrorenen Emulsionen – nach dem Auftauen in Abhängigkeit von der Konzentration des Emul-

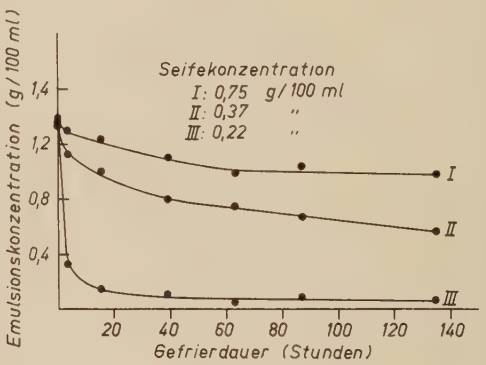


Abb. 3. Einfluß der Gefrierdauer auf die Frostkoagulation der mit Seife stabilisierten Emulsionen

gators – dargestellt. Wie aus den Ergebnissen zu ersehen ist, ist der Einfluß der Kühlgeschwindigkeit bei allen drei Emulgatoren ganz eindeutig; die koagulierende Wirkung des Gefrierens ist im Glyzerin kleiner als im Luftraum, d. h. um so kleiner, je schneller die Emulsion durchgefroren wird.

b) *Der Einfluß der Gefriertemperatur* wurde bei $-1{,}6°$, $-15°$ C und bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Die Kühlgeschwindigkeit wurde in diesem Falle konstant gehalten. Wie aus der Tab. 1 zu ersehen ist, übt die Gefriertemperatur bei den mit verschiedenen Emulgatoren stabilisierten Emulsionen verschiedene Wirkung aus.

Die mit Seife stabilisierte Emulsion koaguliert bei $-15°$ C und bei $-180°$ C in

nahezu gleichem Grade, während bei $-1{,}6°$ C die Koagulation in kleinerem Grade auftritt. Auch bei Anwendung von Triäthanolamin ist der Koagulationsgrad bei niedrigeren Temperaturen höher. Dieser Effekt tritt möglicherweise infolge der Abnahme des Gefrierpunktes des Dispersionsmittels auf.

Tabelle 1

Die Abhängigkeit der Frostkoagulation von der Gefriertemperatur

Konzentration des Emulgators g/100 ml		Konzentration der Emulsion —1,6°	—15°	—180°
Seife	0,22	0,39	0,14	0,12
	0,25	0,96	0,40	0,38
	0,37	1,12	0,70	0,70
	0,50	1,20	0,97	0,96
	0,75	1,28	1,10	1,08
Triäthanolamin	0,25	0,82	0,28	
	0,75	0,95	0,60	
	1,75	0,98	0,89	
	2,75	1,02	0,94	
	5,25	1,02	1,04	
Eialbumin	0,02	0,10	0,11	
	0,06	0,11	0,10	
	0,10	0,12	0,10	
	0,14	0,10	0,11	
	0,18	0,11	0,10	

c) *Der Einfluß der Gefrierdauer* wurde an Emulsionen geprüft, die mit Seife verschiedener Konzentration stabilisiert wurden (Abb. 3).

Mit zunehmender Gefrierdauer nimmt die Koagulation der Emulsionen zu. Die Koagulationsgeschwindigkeit ist am größten anfangs des Gefrierens. Dies spricht dafür, daß die zwischen den aggregierten Teilchen auftretende Koagulation ein in der Zeit verlaufender Vorgang ist.

Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß der Einfluß, den das Gefrieren auf die Stabilität der Emulsionen ausübt, eine Ähnlichkeit mit der Wirkung zeigt, die bei den Solen der lyophoben Stoffe zu beobachten ist. Entscheidend ist auch bei den Emulsionen in erster Linie die Art und Konzentration des Stabilisators.

Zusammenfassung

Es wird die Einwirkung des Gefrierens auf die Stabilität von mit Seife, Triäthanolamin und Albumin stabilisierten Sonnenblumenöl-Emulsionen untersucht. Die zu den Untersuchungen angewandten Emulsionen wurden mit verschiedenen Emulgator-Konzentrationen dargestellt.

Es wird festgestellt, daß in der Frostbeständigkeit der Emulsionen die Art und Konzentration der Emulgatoren eine entscheidende Rolle spielt.

Der Koagulationsgrad der Emulsionen ist von den Gefrierbedingungen abhängig. Mit Zunahme der Gefrierdauer und Erniedrigung der Temperatur nimmt der Koagulationsgrad zu. Mit zunehmender Kühlgeschwindigkeit nimmt der Koagulationsgrad ab.

Beim Gefrieren der Emulsionen sind dem Wesen nach dieselben Regelmäßigkeiten gültig wie bei denen der anorganischen Sole.

Schrifttum

1) *Buzágh, A.*, Kolloid-Z. **146**, 133 (1956).
2) *Buzágh, A.* und *S. Rohrsetzer*, Acta chim. acad. sci. hung. **10**, fasc. 4 (1957).
3) *Buzágh, A.* und *S. Rohrsetzer*, Kolloid-Z. **164**, 107 (1959).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös-Loránd-Universität Budapest (Ungarn)

Über den Einfluß des Gefrierens auf die Albuminsole

Von A. Buzágh und A. Marciniak-Fabian

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

I. Einleitung

Vor mehreren Jahren wurde von *F. F. Nord* (1) und seiner Mitarbeiterin *O. M. Ranke-Abonyi* (2) gefunden, daß der Dispersitätsgrad der Eiweißlösungen durch Gefrieren zunimmt. Auf die desaggregierende Wirkung haben die Verfasser auf Grund der zunehmenden Leitfähigkeit gefolgert. Demgegenüber haben wir in einer vorangehenden Arbeit gezeigt, daß die Wirkung des Gefrierens auf verschiedene Sole nicht eindeutig ist, sondern, daß das Gefrieren je nach der Art und Stabilität der Sole sowohl eine Dispergierung, wie eine Erniedrigung des Dispersitätsgrades hervorrufen kann.

Es war somit angebracht, in Anschluß an unsere Gefrieruntersuchungen das Verhalten des Albumins beim Gefrieren nochmals und eingehend zu untersuchen.

II. Untersuchungsmethodik

Das zu den Untersuchungen angewandte Albuminpräparat wurde aus Hühnereiweißlösungen dargestellt. Die Eiweißlösung wurde dialysiert, filtriert und vorsichtig im Vakuum eingetrocknet. Aus dem getrockneten Präparat wurden wässerige Lösungen verschiedener Konzentration dargestellt. Die Lösungen wurden mit

variierender NaOH- bzw. HCl-Menge versetzt, es wurde also auch der p_H-Wert der Lösungen variiert.

Die Lösungen wurden bei —15° C 3 Stunden lang gehalten, und nach dem Aufschmelzen wurde die Konzentration der auszentrifugierten Sole, sowie ihre Viskosität nach 15, 20 und 30 Minuten bestimmt. Die Viskosität wurde mit dem *Ostwald*schen Viskosimeter gemessen.

Gelegentlich wurde auch die Rubinzahl der Sole bestimmt.

III. Versuchsergebnisse

1. Mit einem einfachen Versuch ließ sich zeigen, daß beim Gefrieren die Albuminlösung ihre Homogenität verliert. Es wurden die Albuminlösungen in Reagenzgläsern bei —15° C teilweise einfrieren gelassen. Dies war zu erreichen, wenn man die Proben 100 Minuten lang im Kühlschrank stehen ließ. Es blieb dann ein Teil des Sols in der Mitte der Reagenzgläser im flüssigen Zustand zurück. Durch Konzentrationsbestimmung ließ sich feststellen, daß in dem nicht gefrorenen Anteil eine Anreicherung des Albumins auftritt; die Konzentration des Albumins ist nämlich in dem nicht gefrorenen Anteil größer als die in der ursprünglichen Albuminlösung. Während des Gefrierens scheiden sich somit zunächst wasserärmere Anteile aus.

Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, ist die Konzentrationserhöhung im flüssig gebliebenen Anteil um so größer, je kleiner die Konzentration der ursprünglichen Albuminlösung ist. In der Abb. ist auf der Abszisse die relative Konzentration der ursprünglichen Albuminlösung (100% der gesamten Konzentration) und auf der Ordinate die relative Zunahme (in Proz.) der Albuminkonzentration in dem nicht gefrorenen Anteil aufgetragen.

Bei Zugabe von NaOH bleibt dieser Effekt (Abb. 2) bestehen. Für kleine NaOH-Konzentrationen tritt jedoch ein Maximum auf. NaOH verursacht somit eine stabilisierende Wirkung auf die Albuminlösung.

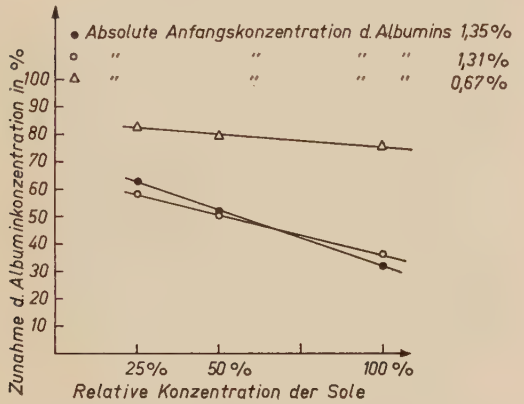


Abb. 1. Zunahme der Albuminkonzentration im nicht eingefrorenen Anteil des Sols (Konzentration variiert)

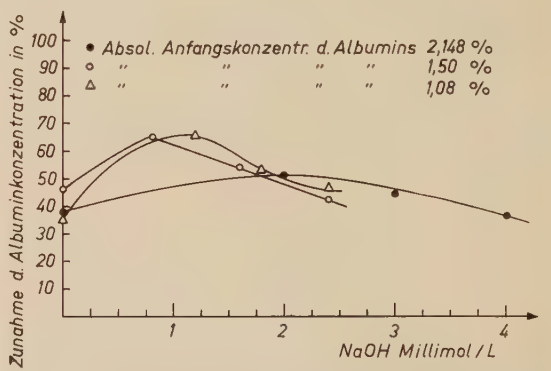


Abb. 2. Zunahme der Albuminkonzentration im nicht eingefrorenen Anteil des Sols (NaOH-Zugabe variiert)

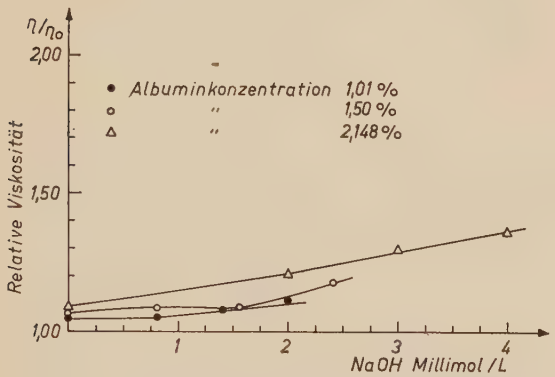


Abb. 3. Die relative Viskosität der Albuminlösungen in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration

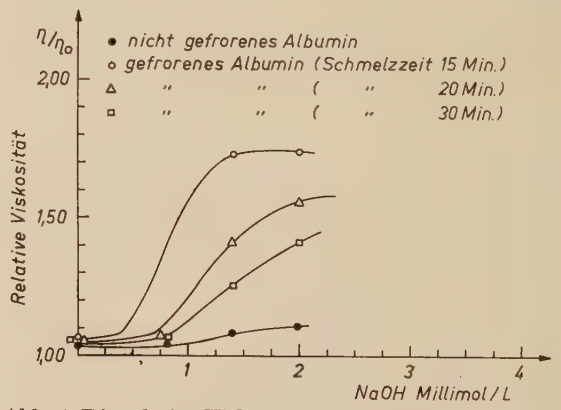


Abb. 4. Die relative Viskosität der gefrorenen und nicht gefrorenen Albuminlösungen

2. Unmittelbar makroskopisch ist bei den gefrorenen und wieder aufgetauten Solen keine Änderung zu beobachten. Wir haben nun in weiterem den Einfluß des Gefrierens auf die Viskosität untersucht.

Abb. 3 zeigt den Einfluß der Natronlauge auf die Viskosität der nicht gefrorenen Albuminlösungen. Wie zu ersehen, nimmt die Viskosität durch Erhöhung der NaOH-Konzentration gemäß einer flachen Kurve zu.

Anders verhalten sich die gefrorenen und wieder aufgetauten Sole bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen. Es wurde die Viskosität der aufgeschmolzenen Sole nach dem Auftauen bei 24° C in drei Zeitintervallen (nach 15, 20 und 30 Minuten) gemessen.

Aus den Abb. 4 bis 6 ist zunächst die bemerkungswerte Tatsache festzustellen, daß die relative Viskosität der NaOH-haltigen Lösungen infolge des Gefrierens stark zunimmt. Die Zunahme ist um so größer, je größer die Albuminkonzentration ist.

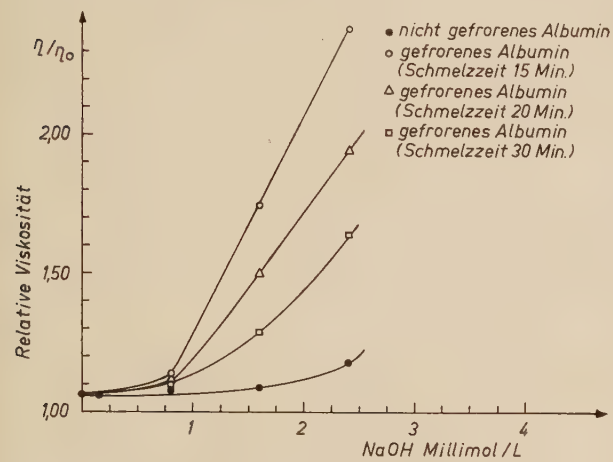


Abb. 5. Die relative Viskosität der gefrorenen und nicht gefrorenen Albuminlösungen in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration (Albuminkonzentration: 1,5%)

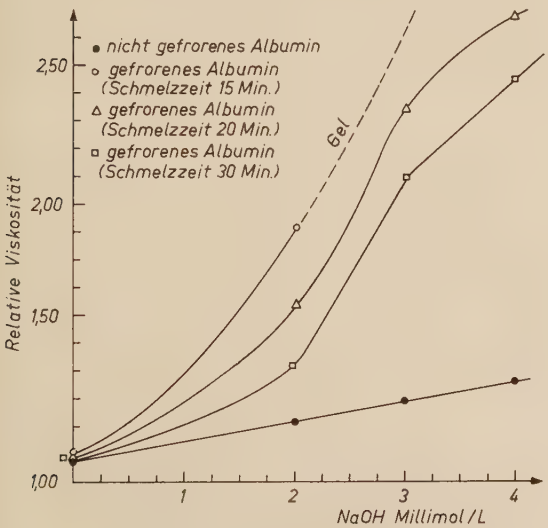


Abb. 6. Die relative Viskosität der gefrorenen und nicht gefrorenen Albuminlösungen in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration (Albuminkonzentration: 2,15%)

Ferner fällt auf, daß die Viskosität der Lösungen nach dem Auftauen abnimmt, um so mehr, je höher die NaOH-Konzentration. Der Verlauf der Kurven, die den Einfluß der NaOH-Konzentration beim Gefrieren zeigen, ist S-förmig: Kleine Konzentrationen haben fast keinen Einfluß beim Gefrieren auf das Sol; mit zunehmender Konzentration tritt sozusagen ein Schwellenwert auf, von dem ab eine gallertartige, klebrige „Lösung" entsteht. Dieser gallertartige Zustand ist aber nicht beständig, die Gallerten verflüssigen sich allmählich, die Viskosität der so entstehenden Sole nimmt mit der Zeit weiter ab und konvergiert zu einem konstanten Wert. Die angeführten Versuche beweisen somit, daß das Gefrieren auf die Albuminlösungen einen merklichen Einfluß hat und in Gegenwart von NaOH eine aggregierende Wirkung ausübt.

3. In gleicher Weise wurde auch der Einfluß der Salzsäure untersucht. Es ließ sich aber in der Viskosität – unabhängig von der gewählten HCl-Konzentration – keine wesentliche Änderung feststellen. Jedoch ergab sich, daß bei relativ großer HCl-Konzentration (etwa bei 3 Millimol/l) als Folge des Gefrierens Flocken auftreten, die sich nicht wieder auflösen lassen. Es tritt also teilweise Denaturierung ein.

4. Schließlich wurde noch die Rubinzahl der ursprünglichen und der gefrorenen und wieder aufgetauten Sole bestimmt. Die Rubinzahl für die gefrorenen Sole ist kleiner als für die nicht gefrorenen. Dies spricht ebenfalls dafür, daß das Gefrieren auf die Albuminsole einen tiefgreifenden Einfluß hat.

IV. Diskussion

Der Zweck der Untersuchungen war es festzustellen, ob in lyophilen Solen beim Gefrieren Desaggregation oder Aggregation auftritt. Anlaß zu diesen Untersuchungen war der Widerspruch, der zwischen den Beobachtungen von *Nord* und denen anderer Autoren, wie z. B. *Molisch* (3) besteht. Nach *Nord* tritt in lyophilen Solen infolge des Gefrierens eine Desaggregation auf. Nun ist nach unseren Untersuchungen in Albuminsolen keine Desaggregation, sondern vielmehr eine deutliche Aggregation festzustellen. In diesem Sinne verhalten sich also die Albuminsole beim Gefrieren ganz ähnlich anorganischen Kolloidlösungen.

Zusammenfassung

Es wird der Einfluß des Gefrierens auf die Eigenschaften der Albuminsole untersucht und fest-

gestellt, daß während des Gefrierens in dem Sol eine inhomogene Verteilung der Kolloidteilchen zustandekommt.

Viskositätsmessungen zeigen, daß das Gefrieren in Albuminlösungen eine Aggregation hervorruft.

Schrifttum

1) *Nord, F. F.*, Naturwiss. **24**, 481 (1936).
2) *Ranke-Abonyi, C. M.* und *F. F. Nord*, Kolloid-Z. **58**, 198 (1932).
3) *Leichter, H.*, Kolloid-Z. **125**, 57 (1952).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Lichtstreuung, osmotischer Druck und Sedimentationsgleichgewicht in polydispersen Polyelektrolytlösungen

Von Hansjürgen Schönert

(Eingegangen am 2. Dezember 1960)

Einleitung

Die Bestimmung von Molekulargewichten und thermodynamischen Funktionen von Polyelektrolyten in Lösungen wird meistens durch Messungen der Lichtstreuung, des osmotischen Druckes oder der Sedimentation durchgeführt. Falls die Lösung nur aus dem Lösungsmittel und dem Polyelektrolyten besteht, erhält man aber wie bei niedrigmolekularen Elektrolyten anstatt des Molekulargewichtes M das scheinbare Molekulargewicht M/ν, wenn mit ν die Anzahl der bei der Dissoziation bei unendlicher Verdünnung entstehenden Ionen bezeichnet wird. Bei Polyelektrolyten ist aber die Zahl ν im allgemeinen unbekannt, und daher sind Messungen an einem solchen System nicht sehr sinnvoll. Man weiß aber schon lange, daß man diese Schwierigkeit beseitigen kann, wenn man der Lösung des Polyelektrolyten einen niedrigmolekularen Zusatzelektrolyten beigibt, der eine Ionenart mit den Gegenionen des Polyelektrolyten gemeinsam hat. Dadurch rücken die Gegenionen gewissermaßen in die Rolle des „Lösungsmittels", wenn die Konzentration des Zusatzelektrolyten größer ist als die Konzentration des Polyelektrolyten. Der Faktor ν wird auf 1 reduziert, und die Messungen liefern wieder das wahre Molekulargewicht M. Die Theorie für dieses 3-Komponentensystem Lösungsmittel, Polyelektrolyt und Zusatzelektrolyt ist bisher nur für einen polymereinheitlichen Polyelektrolyten mit einem ein-einwertigen Zusatzelektrolyten bekannt (1, 2, 7). In dieser Arbeit soll die Theorie auf einen polydispersen Polyelektrolyten in mäßig konzentrierten Lösungen ausgedehnt werden. Der niedrigmolekulare Zusatzelektrolyt kann beliebigwertig sein.

Definition der Komponenten

In einer Lösung, die mehrere Ionenarten enthält, hat man eine gewisse Freiheit in der Definition der Komponenten (2, 3). Die einzige einzuhaltende Bedingung ist die, daß die Komponenten elektrisch neutral sind. Normalerweise betrachtet man als Komponenten die Elektrolyte in der Form, in der sie in das Lösungsmittel gegeben werden. Das bedeutet, daß der Polyelektrolyt als Komponente zusammengesetzt ist aus einem polymeren Ion und einer niedrigmolekularen Ionenart entgegengesetzten Ladungsvorzeichens als Gegenion. Diese Definition soll in dieser Arbeit beibehalten werden, da es dadurch möglich wird, die Rechnungen ähnlich wie bei Lösungen niedrigmolekularer Elektrolytgemische durchzuführen und die Ergebnisse teilweise auch auf diese anzuwenden. Eine davon verschiedene Definition ist von *Scatchard* (2) gegeben worden. Als Polyelektrolyt wird das polymere Ion zusammen mit niedrigmolekularen Ionen beider Ladungsvorzeichen betrachtet. Diese Definition hat den Vorteil, daß die zentrale Rolle des polymeren Ions klarer zum Ausdruck kommt. Mit Hilfe der von *Scatchard* (2) gegebenen Umrechnungsformeln können die Gleichungen [25], [79] und [99] von einem Definitionssystem in das andere umgeformt werden.

Lichtstreuung

Die isotrope Lichtstreuung eines fluiden Mehrstoffsystems, deren Ursache die statistischen Konzentrationsschwankungen sind, ist theoretisch von *Kirkwood* und *Goldberg* (4) sowie von *Stockmayer* (5) behandelt worden. Die Anwendung dieser Theorie auf ein System Lösungsmittel, ein Polyelektrolyt und ein Zusatzsalz ist von *Edsall* und Mitarb. (1) gegeben worden. *Hermans* (6) untersuchte die Frage, inwieweit die Konzentrationsschwankungen der einzelnen Ionenarten voneinander unabhängig erfolgen. Er kam dabei zu dem Schluß, daß in den experimentell zugänglichen Konzentra-

tionsbereichen, d. h. für Konzentrationen größer als ungefähr 10^{-4} normal, die Schwankungen so erfolgen, daß die Elektroneutralitätsbedingung stets erfüllt ist. Durch diese Bedingung ist die Anzahl der zu wählenden Komponenten eindeutig festgelegt. Bezeichnet man das Lösungsmittel mit dem Index 0, die niedrigmolekulare Säure[1]) (z. B. HCl) mit dem Index 1 und die hochpolymere Säure $H_{\nu_i+}(P_i)_{\nu_i-}$ (z. B. Polymethacrylsäure) mit dem Molekulargewicht M_i mit dem Index i, wobei i von 2 bis N laufen möge, dann enthält das System $N + 1$ Ionenarten, z. B. H^+, Cl^- und $P_i^{-|z_i|}$ ($i = 2, \ldots N$). Auf Grund der Elektroneutralitätsbedingung ergibt das N Komponenten. Wir wollen als Komponenten, wie schon im vorigen Abschnitt angedeutet, die niedrigmolekulare Säure und die N-1 Fraktionen der hochmolekularen Säure wählen.

Nach der Formulierung von *Stockmayer* (5) ergibt die Theorie für die Trübung τ des fluiden Mehrstoffsystems

$$\frac{\tau}{HV} = n^2 \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \overline{\Psi}_k \overline{\Psi}_j \bar{A}_{kj} / |\bar{a}_{kj}| . \qquad [1]$$

Hierbei ist V das Volumen, n der Brechungsindex und H eine Konstante

$$H = 32\,\pi^3\,kT/3\,\lambda^4 \qquad [2]$$

mit λ als Wellenlänge des gestreuten Lichtes. T ist die absolute Temperatur und k die *Boltzmann*-Konstante. Ferner ist

$$\overline{\Psi}_k \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_i} \qquad [3]$$

die Änderung des Brechungsindex mit der Molzahl n_k der Komponente k ($k = 1, 2, \ldots N$) im Volumen V. $|\bar{a}_{kj}|$ ist die aus den Ableitungen

$$\bar{\mu}_{kj} \equiv \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i} \qquad [4]$$

gebildete Funktionaldeterminante und $\bar{A}_{kj}$ die zum Element $\bar{\mu}_{kj}$ adjungierte Determinante, wobei μ_k das molare chemische Potential der Komponente k bedeutet. Die den Ableitungen beigefügten Indices T, P, n_i deuten an, daß bei der Differentiation die Temperatur T, der Druck P und alle diejenigen Molzahlen n_i, nach denen nicht explizit differenziert wird, konstant gehalten werden.

[1]) Für die explizite Rechnung ist es einfacher, als Polyelektrolyt entweder eine Säure oder Base oder ein Salz zu wählen; dementsprechend auch als niedrigmolekülaren Zusatz eine Säure, Base oder Salz. Obwohl die Rechnung hier nur für eine Säure durchgeführt wird, gelten die Ergebnisse sinngemäß auch für die anderen Elektrolyttypen.

Subtrahiert man von (1) die Trübung τ'

$$\frac{\tau'}{HV} = n^{0\,2}\,\overline{\Psi}_1^{0\,2}\,\bar{A}_{11}^{0} / |\bar{a}_{11}^{0}| ,$$

die das System Lösungsmittel plus niedrigmolekularem Elektrolyt hat, wobei der hochgestellte Index ^{0} bedeuten soll, daß alle $n_i = 0$ für $i = 2, 3, \ldots N$, und bezeichnet mit $\Delta\tau$ die Differenz

$$\Delta\tau = \tau - \tau' ,$$

dann läßt sich [1] umformen in

$$\frac{\Delta\tau}{n^2 HV} = \frac{\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \overline{\Psi}_k \overline{\Psi}_j \bar{A}_{kj}}{|\bar{a}_{kj}|} \cdot D \qquad [5a]$$

mit

$$D = 1 + \frac{\overline{\Psi}_1^2 \bar{A}_{11} - \left(\frac{n^0}{n}\overline{\Psi}_1^0\right)^2 \bar{A}_{11}^0\,|\bar{a}_{kj}|/|\bar{a}_{11}^0|}{\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \overline{\Psi}_k \overline{\Psi}_j \bar{A}_{kj}} + \frac{\sum_{i=2}^{N} \overline{\Psi}_i \overline{\Psi}_1 (\bar{A}_{i1} + \bar{A}_{1i})}{\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \overline{\Psi}_k \overline{\Psi}_j \bar{A}_{kj}} . \qquad [5b]$$

Führt man statt der Molzahlen n_k die Dichten (Grammkonzentrationen) ϱ_k ein:

$$\varrho_k = \frac{n_k M_k}{V} , \qquad [6]$$

wobei M_k das Molekulargewicht der Komponente k ist, und bildet

$$\overline{\Psi}_k = \left(\frac{\partial n}{\partial \varrho_k}\right)_{T,P,\varrho_i} \frac{M_k}{V} \equiv \Psi_k \frac{M_k}{V} \qquad [7]$$

und

$$\overline{\mu}_{kj} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \varrho_j}\right)_{T,P,\varrho_i} \frac{M_j}{V} \equiv \mu_{kj} \frac{M_j}{V} \qquad [8]$$

und macht die Annahme, daß die spezifische Brechungsindexänderung $\Psi_k \equiv \Psi$ für $k = 2, 3, \ldots N$ unabhängig vom Molekulargewicht ist, dann erhält man aus [5]:

$$\frac{\Delta\tau}{\varrho_H\, n^2\, \Psi^2\, H} = \frac{\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} A_{kj}\, M_k}{\varrho_H\, |a_{kj}|} \cdot D . \qquad [9]$$

$|a_{kj}|$ bedeutet jetzt die aus den Elementen μ_{kj} gebildete Funktionaldeterminante und A_{kj} die zum Element μ_{kj} adjungierte Determinante. Mit ϱ_H wird die Gesamtkonzentration des Polyelektrolyten

$$\varrho_H = \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \qquad [10]$$

bezeichnet.

Um die Größenordnung der einzelnen Terme für $\varrho_H < \varrho_1$ abschätzen zu können, muß man den Konzentrationsverlauf der chemischen Potentiale kennen. Wenn der Polyelektrolyt bei unendlicher Verdünnung vollständig dissoziiert, gelten für die chemischen Potentiale folgende Ansätze:

$$\mu_k = \mu_{k0} + RT \ln \left(\nu_{1+} \varrho_1 / M_1 + \sum_{i=2}^{N} \nu_{i+} \varrho_i / M_i \right)^{\nu_{k+}} (\nu_{k-} \varrho_k / M_k)^{\nu_k} \; y_{\pm k}^{\nu_k} . \quad [11]$$

μ_{k0} ist ein nur von Temperatur und Druck abhängiger Standardwert. Wie bei niedrigmolekularen Elektrolyten wird als Bezugslösung eine hypothetische ideal verdünnte Lösung der Volumenkonzentration 1 verwendet. ν_{k+} bzw. ν_{k-} ist die Anzahl der Kationen bzw. Anionen, die bei der vollständigen Dissoziation der Komponente k auftreten ($\nu_{k-} = 1$ für $k = 2, 3, \ldots N$) ferner $\nu_k = \nu_{k+} + \nu_{k-}$, und $y_{\pm k}$ der Aktivitätskoeffizient der Komponente k in der Volumenkonzentrationsskala.

Aus [11] folgt

$$\mu_{kj} = RT \left\{ \frac{\nu_{k+} \nu_{j+} / M_j}{\nu_{1+} \varrho_1 / M_1 + \sum_{i=2}^{N} \nu_{i+} \varrho_i / M_i} + \frac{\nu_{k-}}{\varrho_k} \delta_{kj} + \beta_{kj} \right\} \quad [12]$$

$$k, j = 1, 2 \ldots N$$

mit der Abkürzung

$$\beta_{kj} = \left(\frac{\partial \ln y_{\pm k}^{\nu_k}}{\partial \varrho_j} \right)_{T, P, \varrho_i} . \quad [13]$$

δ_{kj} ist das *Kronecker*-Symbol.

Wie man an der Gleichung [12] erkennt, überwiegt für kleine Konzentrationen ϱ_H, d. h. für $\varrho_H < \varrho_1$, der Term $\nu_{k-} \delta_{kj} / \varrho_k$ die anderen Terme. Daher sind in der Determinante $|a_{kj}|$ die Glieder in der Hauptdiagonalen groß im Vergleich zu den anderen Gliedern, und man kann folgende Näherungsentwicklungen machen:

$$\frac{A_{kj}}{A_{kk}} = \frac{(A_{kj})_{jk} \mu_{jk}}{(A_{kk})_{jj} \mu_{jj}} = - \frac{\mu_{jk}}{\mu_{jj}} , \quad [14]$$

da

$$(A_{kj})_{jk} = - (A_{kk})_{jj} , \quad [15]$$

wenn man mit $(A_{kj})_{jk}$ die zum Element μ_{jk} in der Determinante A_{kj} adjungierte Determinante bezeichnet. Geht man mit der Beziehung [14] in den Ausdruck

$$\frac{A_{kk} M_k}{\varrho_H |a_{kj}|} = \frac{M_k}{\varrho_H \left\{ \mu_{kk} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N} \mu_{kj} A_{kj} / A_{kk} \right\}} \quad [16]$$

ein und entwickelt nach der Konzentration ϱ_H, dann erhält man unter Beachtung von [12] und [13]:

$$\frac{A_{kk} M_k}{\varrho_H |a_{kj}|} = \frac{M_k g_{k-}}{RT \nu_{k-}^2} \left\{ 1 - \varrho_H \frac{g_{k-}}{\nu_{k-}^2} \left(B_{kk} - \frac{B_{k1} B_{1k}}{B_{11}} \right) \right\} \quad [17]$$

mit

$$B_{kj} = \frac{\nu_{k+} \nu_{j+} / M_j}{\nu_{1+} \varrho_1 / M_1 + \sum_{i=2}^{N} \nu_{i+} \varrho_i / M_i} + \beta_{kj} ,$$

$$B_{11} = \frac{\nu_{1+} \nu_{1+} / M_1}{\nu_{1+} \varrho_1 / M_1 + \sum_{i=2}^{N} \nu_{i+} \varrho_i / M_i} + \frac{\nu_{1-}}{\varrho_1} + \beta_{11} . \quad [18]$$

g_{k-} ist der Gewichtsanteil des hochpolymeren Anions der Fraktion k an der Gesamtkonzentration ϱ_H. Ebenso sei mit der g_k der Gewichtsanteil des Polyelektrolyten der Fraktion k an der Gesamtkonzentration ϱ_H bezeichnet:

$$\left. \begin{aligned} g_{k-} &= \frac{\nu_{k-} \varrho_k}{\varrho_H} , \\ g_k &= \frac{\varrho_k}{\varrho_H} , \end{aligned} \right\} \quad k = 2, 3 \ldots N \quad [19]$$

Im allgemeinen ist

$$\left. \begin{aligned} \nu_{k-} &= 1 \qquad [20a] \\ \text{und damit} \\ g_{k-} &= g_k \qquad [20b] \end{aligned} \right\} \quad k = 2, 3 \ldots N$$

Für die Terme $A_{kj} M_k / \varrho_H |a_{kj}|$ mit $k \neq j$ gilt entsprechend:

$$A_{kj} = (A_{kj})_{jk} \mu_{jk}$$
$$|a_{kj}| = (A_{kk})_{jj} \mu_{kk} \mu_{jj} .$$

Also unter Beachtung von [15]

$$\frac{A_{kj} M_k}{\varrho_H |a_{kj}|} = - \frac{M_k \mu_{jk}}{\varrho_H \mu_{kk} \mu_{jj}} . \quad [21]$$

Vernachlässigt man, wie bei der Entwicklung von [17], wieder alle Terme, die in ϱ_H von höherer Ordnung als der ersten sind, dann folgt mit [12] und [13] aus [21]:

$$\frac{A_{kj} M_k}{\varrho_H |a_{kj}|} = - \frac{M_k g_{k-} g_{j-}}{RT \nu_{k-}^2 \nu_{j-}^2} \varrho_H B_{jk} , \quad j \neq k . \quad [22]$$

Einsetzen von [17] und [22] in [9a] ergibt:

$$\frac{\Delta \tau}{n^2 \Psi^2 \varrho_H H} = \frac{D}{RT} \left\{ \sum_{k=2}^{N} \frac{M_k g_{k-}}{\nu_{k-}^2} - \right.$$
$$\left. - \varrho_H \left(\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \frac{M_k g_{k-} g_{j-}}{\nu_{k-}^2 \nu_{j-}^2} B_{jk} - \sum_{k=2}^{N} \frac{M_k g_{k-}^2}{\nu_{k-}^4} \frac{B_{k1} B_{1k}}{B_{11}} \right) \right\} . \quad [23]$$

Für den allgemein vorkommenden Fall, daß bei der Dissoziation der Polysäure nur ein Anion entsteht, gelten [20a] und [20b]. Ferner gilt dann für das Gewichtsmittel M_G des Molekulargewichtes des Hochpolymeren:

$$M_G \equiv \sum_{k=2}^{N} g_k M_k \quad [24]$$

und damit:

$$\frac{H \Psi^2 n^2 \varrho_H}{RT \Delta \tau} = \frac{1}{D} \left\{ \frac{1}{M_G} + \right.$$
$$\left. + \frac{\varrho_H}{M_G^2} \left(\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} M_k g_k g_j B_{jk} - \sum_{k=2}^{N} M_k g_k^2 \frac{B_{k1} B_{1k}}{B_{11}} \right) \right\} . \quad [25]$$

D ist eine Korrekturgröße, die für $\varrho_H \to 0$ nicht gegen 1 geht. Ihr Wert kann aber aus Dialysemessungen experimentell ermittelt werden. Um dies zu zeigen, wird das Grenzwertverhalten von D untersucht.

Der erste Term in D ist

$$\frac{\bar{\Psi}_1^2 \bar{A}_{11} - \left(\frac{n^0}{n}\bar{\Psi}_1^0\right)^2 \bar{A}_{11}^0 \,|\bar{a}_{kj}|/|\bar{a}_{11}^0|}{\sum_{k=2}^{N}\sum_{j=2}^{N} \bar{\Psi}_k \bar{\Psi}_j \bar{A}_{kj}} \ll 1$$

und kann vernachlässigt werden. Dies folgt aus:

$$\bar{\Psi}_1 \approx \bar{\Psi}_1^0\,, \quad n^0 \approx n\,, \quad \bar{A}_{11} \approx \bar{A}_{11}^0\,|\bar{a}_{kj}|/|\bar{a}_{11}^0|\,,$$

und

$$\bar{\Psi}_1 < \bar{\Psi}_k\,, \qquad k = 2, 3 \ldots N\,.$$

Dann kann man mit $\bar{A}_{i1} = \bar{A}_{1i}$, was aus $\bar{\mu}_{jk} = \bar{\mu}_{kj}$ folgt, umformen in:

$$D = 1 + 2\left(\frac{\Psi_1}{\Psi}\right)\frac{\sum_{i=2}^{N} A_{i1} M_i}{\sum_{i=2}^{N} A_{ii} M_i + \sum_{i=2}^{N}\sum_{\substack{j=2\\ i\neq j}}^{N} A_{ij} M_i}\,. \qquad [27]$$

Unter Beachtung von [15] und

$$A_{ii} \approx (A_{ii})_{11}\,\mu_{11}\,,$$
$$A_{i1} \approx (A_{i1})_{1i}\,\mu_{1i}$$

ergibt sich:

$$\frac{\sum_{i=2}^{N} A_{ii} M_i}{\sum_{i=2}^{N} A_{i1} M_i} = -\frac{\sum_{i=2}^{N} (A_{ii})_{11} M_i}{\sum_{i=2}^{N} (A_{ii})_{11} M_i \frac{\mu_{1i}}{\mu_{11}}}\,. \qquad [28]$$

Die Gleichung

$$\frac{\mu_{1i}}{\mu_{11}} = -\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_i}\right)_{T,P,\mu_1,\varrho_k} \qquad [29]$$

stellt den Zusammenhang mit Dialyseexperimenten her, indem man anstatt bei konstantem P bei konstantem μ_0 differenziert, was nur einen unwesentlichen Fehler bringt (7):

$$\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_i}\right)_{T,P,\mu_1,\varrho_k} = \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_i}\right)_{T,\mu_0,\mu_1,\varrho_k}\,.$$

Für die Verteilung des Zusatzelektrolyten bei einem Dialyseexperiment gilt näherungsweise (2, 7):

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_1'} = 1 + \alpha_1 \varrho_H + \alpha_2 \varrho_H^2 + \ldots\,, \qquad [30]$$

wobei mit ϱ_1' die Konzentration des Zusatzelektrolyten auf derjenigen Seite der Membran bezeichnet ist, die keinen hochpolymeren Anteil enthält. Bei der Formulierung [30] wird die Abhängigkeit des Ausdrucks ϱ_1/ϱ_1' von den Verteilungsfunktionen g_k vernachlässigt.

Zusammen mit [10] ergeben die letzten Gleichungen:

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\sum_{i=2}^{N} A_{ii} M_i}{\sum_{i=2}^{N} A_{i1} M_i} = \frac{1}{\alpha_1 \varrho_1'}\,. \qquad [31]$$

Ferner ist

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\sum_{i=2}^{N}\sum_{\substack{j=2\\ i\neq j}}^{N} A_{ij} M_i}{\sum_{i=2}^{N} A_{i1} M_i} = 0\,. \qquad [32]$$

Diese Beziehung [32] soll nicht explizit bewiesen werden. Sie ergibt sich mit Hilfe der Gleichungen [12] und [40].

Damit folgt:

$$\lim_{\varrho_H \to 0} D = 1 + 2\left(\frac{\Psi_1}{\Psi}\right)\alpha_1 \varrho_1'\,. \qquad [33]$$

Stigter (7) erhält für einen polymereinheitlichen Polyelektrolyten

$$\lim_{\varrho_H \to 0} D = \left(1 + \frac{\Psi_1}{\Psi}\alpha_1 \varrho_1'\right)^2\,,$$

was für $\Psi_1/\Psi \cdot \alpha_1 \varrho_1' < 1$ in [33] übergeht. Dies muß auch so sein, da bei der Formulierung [30] die Polydispersität vernachlässigt worden ist. Der dadurch bedingte Fehler wird nicht ins Gewicht fallen.

Experimentell ist von *Strauss* und *Wineman* (8) bestätigt, daß D nicht gleich 1 ist.

Osmotischer Druck

Zur Berechnung des osmotischen Gleichgewichtes sei vorausgesetzt, daß neben dem Lösungsmittel 0 auch der niedrigmolekulare Zusatzelektrolyt 1 durch die Membran diffundieren kann. Diejenige Phase, die nur die Komponenten 0 und 1 enthält, sei mit dem Index $'$ bezeichnet, ihr Druck P' wird gleich dem Standarddruck gewählt. Die andere Phase, die die Komponenten 0, 1 und $i = 2, 3, \ldots N$ enthält, wird durch keinen besonderen Index hervorgehoben. Der osmotische Druck Π ist dann definiert durch:

$$\Pi = P - P'\,. \qquad [34]$$

Es gilt gemäß der klassischen Thermodynamik:

$$\mu_0 = \mu_0'\,, \quad \mu_1 = \mu_1'\,,$$

und damit

$$\left(\frac{\partial \mu_m'}{\partial \varrho_1'}\right)_{T,P}\left(\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H}\right) = \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial P}\right)_{T,\varrho_i}\frac{d\Pi}{d\varrho_H} +$$
$$+ \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial \varrho_1}\right)_{T,P,\varrho_i}\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H}\right) + \sum_{i=2}^{N}\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial \varrho_i}\right)_{T,P,\varrho_n}\left(\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\right)$$
$$m = 1, 2\,. \qquad [35]$$

Mit Hilfe der *Gibbs-Duhem*schen Beziehung

$$\frac{\varrho_0}{M_0}\mu_{0i} + \frac{\varrho_1}{M_1}\mu_{1i} + \sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{ki} = 0 \qquad [36]$$

erhält man somit:

$$\left(\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho}\right)\left\{\frac{\varrho_0}{M_0}\mu_{01}' + \frac{\varrho_1}{M_1}\mu_{11}'\right\} -$$
$$= \frac{d\Pi}{d\varrho_H}\left\{\frac{\varrho_0}{M_0}\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j} + \frac{\varrho_1}{M_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j}\right\} -$$
$$-\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H}\right)\sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{k1} - \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{ki}\left(\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\right). \quad [37]$$

Bezeichnet man mit dem hochgestellten Index ^{0} die Verhältnisse für den Grenzwert $\varrho_H \to 0$, dann ist

$$\begin{aligned} \varrho_0 &\to \varrho_0^0\,, \quad \varrho_0' \to \varrho_0^{0\prime} = \varrho_0^0 \\ \varrho_1 &\to \varrho_1^0\,, \quad \varrho_1' \to \varrho_1^{0\prime} = \varrho_1^0 \end{aligned} \quad [38]$$

und

$$\frac{\varrho_0}{M_0}\mu_{01}' + \frac{\varrho_1}{M_1}\mu_{11}' \to \frac{\varrho_0^{0\prime}}{M_0}\mu_{01}' + \frac{\varrho_1^{0\prime}}{M_1}\mu_{11}' = 0\,, \quad [39]$$

wobei die *Gibbs-Duhem*-Beziehung auf die gestrichene Phase angewendet wurde.

Nach einem Satz von *R. Haase* (9) gilt, daß die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten in eine Potenzreihe nach den Konzentrationen mit nicht-negativen Exponenten entwickelbar sind. Daraus folgt

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \beta_{kj} = 0 \quad \begin{matrix} j = 1, 2 \ldots N \\ k = 2, 3 \ldots N \end{matrix} \quad [40]$$

und damit unter Benutzung von [15]

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \mu_{kj} = 0 \quad \begin{matrix} j = 1, 2 \ldots N \\ k = 2, 3 \ldots N\,, \quad j \neq k \end{matrix} \quad [41]$$

und

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \mu_{kk} = RT\,\nu_{k-} \qquad k = 2, 3 \ldots N\,. \quad [42]$$

Ferner ist

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j} = V_i\,, \quad [43]$$

wobei V_i das partielle Molvolumen der Komponente i ist. Im Grenzübergang $\varrho_H \to 0$ folgt aus der Definition der partiellen Molvolumina

$$V = \sum_{i=0}^{N} n_i V_i \quad [44]$$

die Beziehung:

$$1 = \frac{\varrho_0^0}{M_0}\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j} + \frac{\varrho_1^0}{M_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j}. \quad [45]$$

Durch Einsetzen von [39], [41], [42] und [45] in [37] folgt für $\varrho_H \to 0$:

$$\frac{d\Pi}{d\varrho_H} = RT\sum_{k=2}^{N}\frac{\nu_{k-}}{M_k}\frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H}\,. \quad [46]$$

Unter Beachtung von [19] ergibt sich daraus:

$$\frac{d\Pi}{d\varrho_H} = RT\sum_{k=2}^{N}\frac{g_{k-}}{M_k}\,. \quad [47]$$

Aus der Definition des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_z

$$M_z \equiv \frac{\sum_{i=2}^{N} n_i M_i}{\sum_{i=2}^{N} n_i} \quad [48]$$

folgt

$$M_z = \frac{\sum_{i=2}^{N}\varrho_i}{\sum_{i=2}^{N}\varrho_i/M_i} = \frac{1}{\sum_{i=2}^{N} g_i/M_i} \quad [49]$$

und wegen $g_i = g_{i-}$ für $\nu_{i-} = 1$ aus [47]

$$\frac{d\Pi}{d\varrho_H} = \frac{RT}{M_z}\,. \quad [50]$$

Um den Verlauf des osmotischen Druckes Π in mäßig konzentrierten Lösungen zu berechnen, muß man die Gleichung [37] einmal differenzieren und dann den Grenzwert für $\varrho_H \to 0$ bilden. Die Differentiation von [37] ergibt:

$$\frac{\partial^2 \varrho_1'}{\partial \varrho_H^2}\left\{\frac{\varrho_0}{M_0}\mu_{01}' + \frac{\varrho_1}{M_1}\mu_{11}'\right\} + \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H}\left\{\frac{\partial \varrho_0}{\partial \varrho_H}\frac{\mu_{01}'}{M_0} + \frac{\varrho_0}{M_0}\mu_{011}'\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} + \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H}\frac{\mu_{11}'}{M_1} + \frac{\varrho_1}{M_1}\mu_{111}'\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H}\right\} =$$
$$= \frac{d^2\Pi}{\partial \varrho_H^2}\bar{V} + \frac{d\Pi}{d\varrho_H}\left\{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j}\frac{d\Pi}{d\varrho_H} + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \varrho_i}\right)_{T,P}\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\right\} - \frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial \varrho_H^2}\sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{k1} - \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H}\left\{\sum_{k=2}^{N}\frac{\mu_{k1}}{M_k}\frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H} +\right.$$
$$\left. + \sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\left(\frac{\partial^2 \mu_k}{\partial P\,\partial \varrho_1}\right)\frac{d\Pi}{d\varrho_H} + \sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{k11}\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} + \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{k1i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\right\} - \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N}\frac{\mu_{ki}}{M_k}\frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H}\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} -$$
$$- \sum_{k=2}^{N}\sum_{i=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{ki}\frac{\partial^2 \varrho_i}{\partial \varrho_H^2} - \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\left(\frac{\partial \mu_{ki}}{\partial P}\right)\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\frac{d\Pi}{d\varrho_H} - \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{ki1}\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} -$$
$$- \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N}\sum_{j=2}^{N}\frac{\varrho_k}{M_k}\mu_{kij}\frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H}\frac{\partial \varrho_j}{\partial \varrho_H} \quad [51]$$

mit

$$\mu_{kij} = \left(\frac{\partial^2 \mu_k}{\partial \varrho_i \, \partial \varrho_j}\right)_{T,P,\varrho_n} \qquad [52]$$

und

$$\bar{V} = \frac{\varrho_0}{M_0} V_0 + \frac{\varrho_1}{M_1} V_1 . \qquad [53]$$

Um das Grenzwertverhalten dieser Gleichung untersuchen zu können, muß man Aussagen über den Konzentrationsverlauf der zweiten Differentialquotienten der chemischen Potentiale nach Konzentration und Druck machen.

Nach [12] ist

$$\mu_{k1i} = RT \left\{ - \frac{\nu_{k+}\, \nu_{i+}\, \nu_{1+}/M_{i+}\, M_{1+}}{\left(\nu_{1+}\, \varrho_1/M_1 + \sum_{j=2}^{N} \nu_{j+}\, \varrho_j/M_j\right)^2} + \beta_{k1i} \right\} \qquad [54]$$

mit

$$\beta_{kij} = (\partial \beta_{ki}/\partial \varrho_j)_{T,P,\varrho_n} . \qquad [55]$$

Wenn man die zusätzliche Bedingung stellt[2])

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \, \beta_{k1i} = 0 , \qquad [56]$$

folgt

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \, \mu_{k1i} = 0 \quad k, i = 2, 3 \ldots N \qquad [57]$$

Ebenso ist auch

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \, \mu_{k11} = 0 \qquad k = 2, 3 \ldots N \qquad [58]$$

und

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \, \mu_{kij} = 0 \quad i, j \neq k = 2, 3 \ldots N . \qquad [59]$$

Ferner ist im allgemeinen die Druckabhängigkeit in kondensierten Phasen gering, und man kann in guter Näherung setzen

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \left(\frac{\partial \mu_{ki}}{\partial P}\right)_{T,\varrho_j} = 0 \qquad \begin{matrix} i = 1, 2 \ldots N \\ k = 2, 3 \ldots N \end{matrix} . \qquad [60]$$

Die Untersuchung über das Grenzwertverhalten der einzelnen Terme in [51] ergibt somit:

Wegen [39] ist

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\partial^2 \varrho_1'}{\partial \varrho_H^2} \left\{ \frac{\varrho_0}{M_0} \mu_{01}' + \frac{\varrho_1}{M_1} \mu_{11}' \right\} = 0 . \qquad [61]$$

Der zweite Term auf der linken Seite kann folgendermaßen umgeformt werden: Aus der *Gibbs-Duhem*-Gleichung für die gestrichene Phase folgt

$$\frac{\partial \varrho_0'}{\partial \varrho_H} \frac{\mu_{01}'}{M_0} + \frac{\varrho_0'}{M_0} \mu_{011}' \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} + \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \frac{\mu_{11}'}{M_1} + \frac{\varrho_1'}{M_1} \mu_{111}' \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} = 0 . \qquad [62]$$

Wegen [38] ergibt sich damit durch Substitution für den zweiten Term:

$$\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \left\{ \frac{\mu_{01}'}{M_0} \left(\frac{\partial \varrho_0}{\partial \varrho_H} - \frac{\partial \varrho_0'}{\partial \varrho_H} \right) + \frac{\mu_{11}'}{M_1} \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} - \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \right) \right\} . \qquad [63]$$

Da das Lösungsmittel 0 im großen Überschuß vorhanden ist, wird $\partial \varrho_0/\partial \varrho_H \approx \partial \varrho_0'/\partial \varrho_H$ sein, und daher folgt für den zweiten Term:

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \left\{ \frac{\partial \varrho_0}{\partial \varrho_H} \frac{\mu_{01}'}{M_0} + \frac{\varrho_0}{M_0} \mu_{011}' \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} + \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} \frac{\mu_{11}'}{M_1} + \frac{\varrho_1}{M_1} \mu_{111}' \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \right\} = \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \frac{\mu_{11}'}{M_1} \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} - \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \right) . \qquad [64]$$

Wegen [45] ist

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{d^2 \Pi}{d \varrho_H^2} \bar{V} = \frac{d^2 \Pi}{d \varrho_H^2} . \qquad [65]$$

Der zweite Term auf der rechten Seite sei wegen der geringen Druck- und Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{V}$ vernachlässigt, also

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{d \Pi}{d \varrho_H} \left\{ \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_{T,\varrho_i} \frac{d \Pi}{d \varrho_H} + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \varrho_i}\right)_{T,P} \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \right\} = 0 . \qquad [66]$$

Wegen [41] ist

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial \varrho_H^2} \sum_{k=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{k1} = 0 . \qquad [67]$$

Wegen [58], [59] und [60] gilt

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} \left\{ \sum_{k=2}^{N} \frac{\mu_{k1}}{M_k} \frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H} + \sum_{k=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \left(\frac{\partial \mu_{k1}}{\partial P}\right) \frac{d \Pi}{d \varrho_H} + \sum_{k=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{k11} \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} + \sum_{k=2}^{N} \sum_{i=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{k1i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \right\} =$$

$$= \lim_{\varrho_H \to 0} \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} \sum_{k=2}^{N} \frac{\mu_{k1}}{M_k} \frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H} \right) . \qquad [68]$$

Für den nächsten Term folgt aus [12] unter Beachtung von [18] und [19]

$$\sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \mu_{ki} \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H} =$$

$$= \sum_{k=2}^{N} \frac{RT}{M_k} \left(\frac{\nu_{k+}\, \nu_{k+}/M_k}{\nu_{1+}\, \varrho_1/M_1 + \sum_{j=2}^{N} \nu_{j+}\, \varrho_j/M_j} + \frac{\nu_{k-}}{\varrho_k} + \beta_{kk} \right) g_k g_k +$$

$$+ \sum_{i=2}^{N} \sum_{\substack{k=2 \\ \neq k}}^{N} \frac{RT}{M_k} B_{ki}\, g_k\, g_i . \qquad [69]$$

[2]) Die Grenzwertbedingungen über die zweiten Ableitungen der Aktivitätskoeffizienten nach den Konzentrationen folgen aus der Annahme, daß bei der Entwicklung der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten nach den Konzentrationen der einzelnen Komponenten das erste Glied mit einem Exponenten zwischen Null und Eins ähnlich wie bei niedrigmolekularen Elektrolytgemischen nur eine Funktion der Ionenstärke ist. Dasselbe ist zu der Bedingungsgleichung [74] zu sagen.

Aus [19] ergibt sich

$$\partial^2 \varrho_i / \partial \varrho_H^2 = 0\,, \qquad i = 2, 3, \ldots N$$

und somit

$$\sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{ki} \frac{\partial^2 \varrho_i}{\partial \varrho_H^2} = 0\,. \qquad [70]$$

Wegen [58], [59] und [60] ist

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \left(\frac{\partial \mu_{ki}}{\partial P} \right) \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \frac{dII}{d\varrho_H} = 0\,, \qquad [71]$$

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{ki\,1} \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} = 0\,. \qquad [72]$$

Der letzte Term wird umgeformt in:

$$\sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{kji} \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \frac{\partial \varrho_j}{\partial \varrho_H} =$$

$$= \sum_{k=2}^{N} \frac{RT_1}{M_k} \left\{ - \frac{\nu^2_{k+}\, \varrho_k / M_k^2}{\left(\nu_{1+}\, \varrho_1 / M_1 + \sum_{j=2}^{N} \nu_{j+}\, \varrho_j / M_j \right)^2} - \frac{\nu_{k-}}{\varrho_k} + \varrho_k \beta_{kkk} \right\} g_k^2 +$$

$$+ \sum_{\substack{i=2 \\ i,j \neq k}}^{N} \sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \frac{\varrho_k}{M_k} \mu_{kij} \frac{\partial \varrho_i}{\partial \varrho_H} \frac{\partial \varrho_j}{\partial \varrho_H}\,. \qquad [73]$$

Der Ausdruck

$$\frac{RT\, \nu_{k-}\, g_k^2}{\varrho_k M_k}$$

in [73] kompensiert sich gegen den entsprechenden Ausdruck in [69] und mit der Bedingung

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \varrho_k \beta_{kkk} = 0 \qquad [74]$$

und [59] folgt durch Einsetzen von [61] bis [74] in [51] für $\varrho_H \to 0$

$$\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \frac{\mu_{11}'}{M_1} \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} - \frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} \right) =$$

$$= \frac{d^2 II}{d\varrho_H^2} - \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} \sum_{k=2}^{N} \frac{\mu_{k1}}{M_k} \frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H} -$$

$$- \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{RT}{M_k} B_{ki}\, g_k\, g_i\,. \qquad [75]$$

Die Gleichung läßt sich weiter umformen, und zwar können der erste Term links und der zweite Term rechts zusammengefaßt werden. Dazu benutzt man

$$\frac{\mu_{k1}}{M_k} = \frac{\mu_{1k}}{M_1}\,. \qquad [76]$$

Ferner folgt aus [35] mit $\lim_{\varrho_H \to 0} \mu_{11}' = \mu_{11}$ und unter Vernachlässigung von $V_1/M_1 \cdot \frac{dII}{d\varrho_H}$

$$\frac{\mu_{11}'}{M_1} \left(\frac{\partial \varrho_1'}{\partial \varrho_H} - \frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_H} \right) = \sum_{k=2}^{N} \frac{\mu_{1k}}{M_1} \frac{\partial \varrho_k}{\partial \varrho_H}\,. \qquad [77]$$

Die Gleichungen [76] und [77] kombiniert ergeben mit [75] unter Beachtung von [12] und [18]

$$\frac{d^2 II}{d\varrho_H^2} = \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{RT}{M_k} g_i\, g_k\, B_{ki} - \frac{\left(\sum_{k=2}^{N} \frac{RT}{M_k} B_{k1}\, g_k \right) \left(\sum_{k=2}^{N} B_{1k}\, g_k \right)}{B_{11}} \qquad [78]$$

und daraus mit [50] für den osmotischen Druck als Endformel:

$$\frac{II}{RT} = \frac{\varrho_H}{M_z} + \frac{\varrho_H^2}{2} \left\{ \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{M_k} B_{ki}\, g_k\, g_i - \frac{\sum_{k=2}^{N} \frac{1}{M_k} B_{k1}\, g_k \sum_{k=2}^{N} B_{1k}\, g_k}{B_{11}} \right\}. \qquad [79]$$

Sedimentationsgleichgewicht

Nach *Goldberg* (10) und *Haase* (11) gilt für die Komponenten $i = 1, 2, \ldots N$ im Falle des Sedimentationsgleichgewichtes

$$M_i (1 - v_i \varrho)\, \omega^2 x = \sum_{k=1}^{N} \mu_{ik} \left(\frac{\partial \varrho_k}{\partial x} \right). \qquad [80]$$

Hierbei bedeuten

- v_i das partielle spezifische Volumen der Komponente i,
- ϱ die Dichte der Lösung,
- ω die Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge,
- x den Abstand des betrachteten Punktes vom Rotationsmittelpunkt.

Multipliziert man die Gleichung [80] mit ϱ_i, summiert über alle i von 2 bis N, beachtet den Zusammenhang [24] und macht die Voraussetzung, daß die spezifischen Volumina v_i der Komponenten i für $i = 2, 3, \ldots N$ unabhängig vom Molekulargewicht gleich v sind, dann erhält man

$$(1 - v\varrho)\, \omega^2 x\, M_G \cdot \varrho_H = \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=1}^{N} \varrho_i \mu_{ik} \left(\frac{\partial \varrho_k}{\partial x} \right). \qquad [81]$$

Mit Hilfe von [19] kann man schreiben[3])

$$\left(\frac{\partial \varrho_k}{\partial x} \right) = g_k \left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x} \right). \qquad [82]$$

Benutzt man die Aussagen [41] und [42], dann erhält man im Grenzübergang $\varrho_H \to 0$

[3]) Wobei hier und im folgenden die Abhängigkeit der Verteilungsfunktionen g_k von der Ortskoordinate vernachlässigt werden soll.

aus [81]

$$\lim_{\varrho_H \to 0} (1 - v\varrho)\,\omega^2 x \,\frac{\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \frac{RT}{M_G} \sum_{k=2}^{N} \nu_{k-} g_k \,, \quad [83]$$

was für $\nu_{k-} = 1$ für $k = 2, 3 \ldots N$ wegen $\sum_{k=2}^{N} g_k = 1$ in

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \frac{(1 - v\varrho)\,\omega^2 x}{RT} \,\frac{\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \frac{1}{M_G} \quad [84]$$

übergeht.

Um die Formeln für mäßig konzentrierte Lösungen zu finden, wird die durch Kombination von [81] und [82] entstehende Formel

$$(1 - v\varrho)\,\omega^2 M_G \,\frac{x\,\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=1}^{N} \varrho_i g_k \mu_{ik} \quad [85]$$

nach x differenziert, durch $(\partial \varrho_H / \partial x)$ dividiert und im Grenzübergang $\varrho_H \to 0$ betrachtet.

Denn wenn man für die linke Seite von [85] den Ansatz macht

$$(1 - v\varrho)\,\omega^2 M_G \,\frac{x\,\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = A + B\varrho_H + C\varrho_H^2 + \ldots \quad [86]$$

dann ist

$$B = \lim_{\varrho_H \to 0} \frac{\partial \left[(1 - v\varrho)\,\omega^2 M_G \,\frac{x\,\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} \right]}{\partial x} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} \,. \quad [87]$$

Differentiation von [85] und anschließende Division mit $(\partial \varrho_H / \partial x)$ ergeben

Die durch [87] geforderte Grenzwertbetrachtung der einzelnen Terme ergibt:

Der erste Term wird folgendermaßen umgeformt:

$$\sum_{i=2}^{N} g_i \mu_{i1} \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \sum_{i=2}^{N} g_i \mu_{i1} \frac{1}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial \varrho_1}\right)} = \sum_{i=2}^{N} g_i \mu_{i1} \left(\frac{1}{\sum_{j=2}^{N} \left(\frac{\partial \varrho_j}{\partial \varrho_1}\right)} \right) . \quad [89]$$

Daher gilt wegen

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varrho_1}\right)\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial \varrho_i}\right)\left(\frac{\partial \varrho_i}{\partial \mu_1}\right) = -1 \quad [90]$$

die Beziehung

$$\sum_{i=2}^{N} g_i \mu_{i1} \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = - \sum_{i=2}^{N} g_i \mu_{i1} \cdot \frac{1}{\mu_{11} \cdot \sum_{j=2}^{N} \frac{1}{\mu_{1j}}} \,. \quad [91]$$

Wegen [58] ist

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1} \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)^2}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^2} = 0 \quad [92]$$

und wegen [60]

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \left(\frac{\partial \mu_{i1}}{\partial P}\right) \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = 0 \,. \quad [93]$$

Aus der Bedingung [57] folgt

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1k} g_k \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = 0 \quad [94]$$

$$B = \lim_{\varrho_H \to 0} \Bigg| \sum_{i=2}^{N} g_i \mu_{i1} \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} + \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \mu_{i11} \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)^2}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^2} + \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \left(\frac{\partial \mu_{i1}}{\partial P}\right) \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} +$$

$$+ \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1k} g_k \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} + \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^2} - \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial^2 \varrho_H}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^3} \right] + \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} g_i g_k \mu_{ik} +$$

$$+ \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i g_k \left(\frac{\partial \mu_{ik}}{\partial P}\right) \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} + \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1k} g_k \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} + \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \varrho_i \mu_{ikj} g_j g_k +$$

$$+ \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i \mu_{ik} \left(\frac{\partial g_k}{\partial \varrho_H}\right) \Bigg| \,. \quad [88]$$

und wenn man voraussetzt, daß der Ausdruck

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^2} - \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial^2 \varrho_H}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^3}\right]$$

endlich bleibt, ergibt sich mit [41]

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \sum_{i=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^2} - \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial^2 \varrho_H}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)^3}\right] = 0. \quad [95]$$

Ferner kann man genau wie in [69] und [73] zusammenfassen

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \left\{ \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} g_i g_k \mu_{ik} + \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \sum_{j=2}^{N} \varrho_i \mu_{ikj} g_j g_k \right\} = \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} RT\, B_{ik}\, g_i\, g_k . \quad [96]$$

Die restlichen Terme auf der rechten Seite verschwinden wegen [60], [57] und $(\partial^2 \varrho_i / \partial \varrho_H{}^2) = 0$, wenn man die Ortsabhängigkeit von g_k vernachlässigt

$$\lim_{\varrho_H \to 0} \left| \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i \left(\frac{\partial \mu_{ik}}{\partial P}\right) g_k \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} + \sum_{i-2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \varrho_i \mu_{i1k} g_k \frac{\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} + \sum_{i-2}^{N} \sum_{k-2}^{N} \varrho_i \mu_{ik} \left(\frac{\partial g_k}{\partial \varrho_H}\right) \right| = 0 . \quad [97]$$

Die Gleichungen [91] bis [97] ergeben zusammen mit [87] und [88]

$$B = \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} RT\, B_{ik}\, g_i\, g_k - \frac{\sum_{i=2}^{N} g_i B_{i1}\, RT}{B_{11} \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{B_{1k}}}, \quad [98]$$

und somit folgt aus [84], [86] und [98] die endgültige Formulierung

$$\frac{(1 - v\,\varrho)\,\omega^2 x}{RT} \cdot \frac{\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \frac{1}{M_G} + \frac{\varrho_H}{M_G} \left\{ \sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} B_{ik}\, g_i\, g_k - \frac{\sum_{i=2}^{N} g_i B_{i1}}{B_{11} \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{B_{1k}}} \right\}. \quad [99]$$

Vergleichende Betrachtungen

Der Übersichtlichkeit halber sollen die Formeln für die drei Experimente noch einmal nebeneinandergestellt und verglichen werden:

$$\frac{n^2 H \Psi^2 \varrho_H}{RT\, \Delta\tau} = \frac{1}{D} \left\{ \frac{1}{M_G} + \frac{\varrho_H}{M_G{}^2} \left(\sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} M_k g_i g_k B_{ik} - \sum_{i=2}^{N} \frac{M_i g_i{}^2 B_{i1} B_{1i}}{B_{11}} \right) \right\} \quad [25]$$

$$\frac{II}{\varrho_H RT} = \frac{1}{M_z} + \frac{\varrho_H}{2} \left(\sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{M_k} g_i g_k B_{ki} - \frac{\sum_{i=2}^{N} \frac{1}{M_i} g_i B_{i1} \sum_{k=2}^{N} B_{1k} g_k}{B_{11}} \right) \quad [79]$$

$$\frac{(1 - v\,\varrho)\,\omega^2 x}{RT} \cdot \frac{\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \frac{1}{M_G} + \frac{\varrho_H}{M_G} \left(\sum_{i=2}^{N} \sum_{k=2}^{N} g_i g_k B_{ik} - \frac{\sum_{i=2}^{N} g_i B_{i1}}{B_{11} \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{B_{1k}}} \right). \quad [99]$$

Messungen der Lichtstreuung und des Sedimentationsgleichgewichts ergeben das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, Messungen des osmotischen Druckes das Zahlenmittel.

Wie aus den Ableitungen ersichtlich ist, gelten diese Formeln für die Systeme

a) Lösungsmittel, Polysäure und Zusatzsäure,
b) Lösungsmittel, Salz einer Polysäure und Zusatzsalz.

Ebenso aber auch gelten die Formeln für die Systeme

c) Lösungsmittel, Polybase und Zusatzbase,
d) Lösungsmittel, Salz einer Polybase und Zusatzbase,

wenn man B_{jk} entsprechend deutet, nämlich

$$B_{jk} = \left(\frac{\nu_{j-}\, \nu_{k-} / M_k}{\nu_{1-}\, \varrho_1 / M_1 + \sum_{i=2}^{N} \nu_{i-}\, \varrho_i / M_i} + \beta_{jk} \right). \quad [100]$$

An [79] kann man erkennen, wie sich der effektive Virialkoeffizient aus den Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Koeffizienten zusammensetzt. Der erste Term spiegelt die Wechselwirkung der einzelnen Fraktionen des Hochpolymeren wider, während der zweite Term die Wechselwirkung zwischen Hochpolymerem und Zusatzelektrolyt angibt.

Falls der Polyelektrolyt monodispers ist, d. h. es existiert nur eine Fraktion, die hier mit dem Index 2 bezeichnet werden soll, dann ist

$$\frac{n^2 H \Psi_2^2 \varrho_2}{RT\, \Delta\tau} = \frac{1}{D}\left(\frac{1}{M_2} + \varrho_2 B\right), \qquad [101]$$

$$\frac{\Pi}{RT\, \varrho_2} = \frac{1}{M_2} + \frac{\varrho_2}{2} B, \qquad [102]$$

$$\frac{(1 - v_2 \varrho)\, \omega^2 x}{RT} \cdot \frac{\varrho_2}{\left(\frac{\partial \varrho_2}{\partial x}\right)} = \frac{1}{M_2} + \varrho_2 B \qquad [103]$$

mit

$$B = \frac{B_{22}}{M_2} - \frac{B_{21} B_{12}}{M_2 B_{11}}, \qquad [104]$$

wobei zu beachten ist, daß im allgemeinen die verschiedenen Versuche bei verschiedenen Drücken durchgeführt werden, d. h. bei den Formulierungen [25], [79], [99], [101] bis [104] ist die Druckabhängigkeit der B_{ik} vernachlässigt worden.

Da der in ϱ_2 lineare Term in [101] bis [103] jeweils durch den gleichen Koeffizienten B beschrieben wird, kann man von einem Experiment auf das andere umrechnen. Es ist anzunehmen, daß diese einfachen Verhältnisse auch ungefähr erhalten bleiben, wenn der Polyelektrolyt eine nicht zu breite Verteilung in den Molekulargewichten besitzt.

Gl. [101] bzw. [102] ist äquivalent mit einer von *Edsall* und Mitautoren (1) bzw. *Scatchard* (2) angegebenen Gleichung.

Interessant ist ein Vergleich mit den entsprechenden Formeln für eine Lösung, die neben dem Lösungsmittel Hochpolymeres enthält, das nicht dissoziiert. Nach *Kirkwood* und *Goldberg* (4, 10) ist

$$\frac{n^2 H \Psi^2 \varrho_H}{RT\, \Delta\tau} = \left\{\frac{1}{M_G} + \frac{\varrho_H}{M_G^2} \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N} M_k \beta_{ik} g_i g_k\right\}$$

$$\frac{\Pi}{\varrho_H RT} = \frac{1}{M_z} + \frac{\varrho_H}{2} \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N} \frac{1}{M_k} \beta_{ki} g_i g_k$$

$$\frac{(1 - v\varrho)\, \omega^2 x}{RT} \cdot \frac{\varrho_H}{\left(\frac{\partial \varrho_H}{\partial x}\right)} = \frac{1}{M_G} + \frac{\varrho_H}{M_G} \sum_{i=2}^{N}\sum_{k=2}^{N} \beta_{ik} g_i g_k.$$

Man erkennt die Analogie mit den Gleichungen für die Polyelektrolyte. Der Einfluß des Zusatzelektrolyten in der Polyelektrolytlösung macht sich dadurch bemerkbar, daß anstatt β_{ik} der Ausdruck B_{ik} erscheint, und daß zusätzliche Terme mit B_{i1} auftreten.

Herrn Prof. Dr. *R. Haase* danke ich für wertvolle Diskussionen.

Zusammenfassung

Die Formeln für Lichtstreuung, osmotischen Druck und Sedimentationsgleichgewicht in Lösungen von Polyelektrolyten, die einen Zusatz von niedrigmolekularem Elektrolyten enthalten, werden abgeleitet und miteinander verglichen. Gegenüber bisherigen Formulierungen werden dabei folgende Verallgemeinerungen gemacht: Der Polyelektrolyt ist beliebig polydispers, und der niedrigmolekulare Zusatzelektrolyt kann von beliebigem Wertigkeitstyp sein. Außerdem gelten die Gleichungen sowohl für ideale Verdünnung als auch für mäßig konzentrierte Lösungen. Dadurch ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem effektiven zweiten Virialkoeffizienten und den entsprechenden Koeffizienten der einzelnen Fraktionen des Polyelektrolyten. Es folgt ferner, daß dieser effektive Koeffizient die Konzentrationsabhängigkeit der Lichtstreuung und des Sedimentationsgleichgewichts nur für polymereinheitliche Polyelektrolyte richtig wiedergibt.

Schrifttum

1) *Edsall, J. T., H. Edelhoch, R. Lontie* und *P. R. Morrison*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4641 (1950).
2) *Scatchard, G.*, ibid. **68**, 2315 (1946).
3) *Casassa, E. F.* und *H. Eisenberg*, J. Phys. Chem. **64**, 753 (1960).
4) *Kirkwood, S. G.* und *R. J. Goldberg*, J. Chem. Phys. **18**, 54 (1949).
5) *Stockmayer, W. H.*, J. Chem. Phys. **18**, 58 (1949).
6) *Hermans, J. J.*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 859 (1949).
7) *Stigter, D.*, J. Phys. Chem. **64**, 842 (1960).
8) *Strauss, U. P.* und *P. L. Wineman*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2366 (1958).
9) *Haase, R.*, Z. Naturforschg., **8a**, 380 (1953); Thermodynamik der Mischphasen, S. 353ff. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
10) *Goldberg, R. J.*, J. Phys. Chem. **57**, 194 (1953).
11) *Haase, R.*, Z. phys. Chem. N. F. **25**, 26 (1960).

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

Ion-Exchange Across a Cationic Membrane in Concentrated Solutions

By D. Mackay and P. Meares

With 2 figures and 1 table

(Received December 19, 1960)

Introduction

When a cation-exchange membrane separates two solutions of different cationic composition an interdiffusion of the cations takes place. This diffusion has important consequences in various processes involving ion-exchange membranes. This paper attempts to predict its magnitude from readily measurable membrane properties. The subsequent comparison of prediction with experiment tests the practical value of the quasi-thermodynamic approach applied to a fairly complicated membrane problem.

The system considered is a cation-exchange membrane separating two salt solutions of the same total molarity. These contain a

single common anion and two cations of equal valency having different concentrations in the two solutions. In a previous paper on a related bi-ionic system (1) attention was restricted to dilute solutions in which the sorption of anions by the membrane was negligible. Here more concentrated solutions are considered and the effect of the sorbed anions is taken into account. In this case the mechanical stirring of the solutions is adequate to ensure that all transport processes are membrane controlled and the effect of unstirred solution films may be neglected.

In addition to the transport of cations, which has the main applied interest, there are fluxes of solvent and sorbed anions and a potential difference across the membrane. All of these have been measured and are compared here with theoretical values calculated from the equilibrium properties of the membrane, its electrical conductivity and electro-osmotic permeability. The equations required are derived in the next section.

Theory

All the relations derived here are expressed for univalent cations distinguished by subscripts 1 and 2 and univalent anions, subscript a. Trivial alterations are required to rewrite the equations for cations of equal valency z and anions of any valency. Certain assumptions which are required concerning the thermodynamic properties of the system would not be valid for cations of unequal valency.

It is assumed that the only force driving anions and solvent through the membrane is the bi-ionic diffusion potential acting respectively on the anionic charge and the net charge of the pore solution. This requires that the activities of anions and solvent should be constant across the membrane. Since equilibrium is presumed to exist between membrane and solutions in contact at both faces, the activities of anions and solvent are thereby assumed to be equal in the two solutions. This is a useful approximation for many pairs of cations of equal valency at constant total concentration.

It is also assumed that the total concentration of cations is a constant at all points in the membrane. This requires that, for constant total concentration of the external solutions, the membrane swelling and the uptake of sorbed anions are independent of the individual cation concentrations. This has been found to approximate closely to the actual behaviour of many membranes.

The *Gibbs-Duhem* relation for the resin phase is

$$c_1 d\ln c_1 + c_2 d\ln c_2 + c_1 d\ln y_1 + c_2 d\ln y_2 + c_a d\ln a_a + c_s d\ln a_s = 0\,, \qquad [1]$$

where c is the concentration, y the activity coefficient and a the activity of the species indicated, the subscript s being used for solvent.

With the assumptions listed above this reduces to

$$c_1 d\ln y_1 + c_2 d\ln y_2 = 0\,. \qquad [2]$$

For exchange equilibrium between the membrane and a solution the experimentally determinable selectivity coefficient K_c and equilibrium coefficient K_a are defined by

$$\frac{c_1 y_1 C_2 \gamma_2}{c_2 y_2 C_1 \gamma_1} = K_c \frac{y_1 \gamma_2}{y_2 \gamma_1} = K_a \frac{y_1}{y_2} = K\,, \qquad [3]$$

where C_1 and C_2 are concentrations and γ_1 and γ_2 activity coefficients in solution. K is the true thermodynamic equilibrium constant. Thus

$$d\ln K_a = d\ln y_2 - d\ln y_1 \qquad [4]$$

which with [2] gives

$$\left.\begin{aligned} d\ln y_1 &= -\frac{c_2}{X'} d\ln K_a \\ d\ln y_2 &= +\frac{c_1}{X'} d\ln K_a \end{aligned}\right\} \qquad [5]$$

Here X' has been written for $(c_1 + c_2)$ and electroneutrality in the resin phase requires that

$$X' = c_1 + c_2 = X + c_a\,, \qquad [6]$$

where X is the concentration of fixed univalent anions in the membrane.

Considering a plane parallel membrane, with diffusion in the x direction taken as positive, the fluxes J of the cations may be written (2, 3)

$$J_1 = -u_1 c_1 RT\left[\frac{d\ln c_1}{dx} + \frac{d\ln y_1}{dx}\right] - u_1 c_1 F\frac{d\Phi}{dx} + \sigma c_1 \qquad [7]$$

$$J_2 = -u_2 c_2 RT\left[\frac{d\ln c_2}{dx} + \frac{d\ln y_2}{dx}\right] - u_2 c_2 F\frac{d\Phi}{dx} + \sigma c_2\,. \qquad [8]$$

Here u represents absolute mobility, Φ electrical potential and σ the velocity of movement of the pore solution in the x direction.

For pore solutions up to about 2M concentration little error is introduced by identifying σ with the rate of volume flow of solvent through the membrane per cm² divided by the porosity. Since this flow is assumed to be only electro-osmotic in origin

$$\sigma = -w\frac{d\Phi}{dx}, \qquad [9]$$

where w is the electro-osmotic permeability defined previously (4).

Introducing [5] and [9] into [7] and [8] gives

$$J_1 = -u_1 c_1 RT\left[\frac{d\ln c_1}{dx} - \frac{c_2}{X'}\frac{d\ln K_a}{dx}\right] - u_1' c_1 F\frac{d\Phi}{dx} \qquad [10]$$

and

$$J_2 = -u_2 c_2 RT\left[\frac{d\ln c_2}{dx} + \frac{c_1}{X'}\frac{d\ln K_a}{dx}\right] - u_2' c_2 F\frac{d\Phi}{dx}, \qquad [11]$$

where

$$F u_i' = F u_i + w \qquad (i = 1 \text{ or } 2). \qquad [12]$$

For the flux J_a of anions, assuming zero activity gradient,

$$J_a = +u_a c_a F\frac{d\Phi}{dx} + \sigma c_a = u_a' c_a F\frac{d\Phi}{dx} \qquad [13]$$

is obtained with

$$F u_a' = F u_a - w. \qquad [14]$$

Adding [10] and [11] and subtracting [13] gives

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{RT}{F}\frac{(u_2' - u_1')}{(u_1' c_1 + u_2' c_2 + u_a' c_a)}\left[\frac{dc_1}{dx} - \frac{c_1 c_2}{X'}\frac{d\ln K_a}{dx}\right] \qquad [15]$$

since the maintenance of electroneutrality requires

$$J_1 + J_2 - J_a = 0. \qquad [16]$$

It has already been shown (4, 5) that the specific conductivity $\varkappa_{sp}$ of an ion-exchanger containing two cations and one anion is given by

$$\varkappa_{sp} = F^2(u_1' c_1 + u_2' c_2 + u_a' c_a). \qquad [17]$$

Conductivity measurements (4) have shown that, even within the restrictions imposed here, u_1' and u_2' are not independent of c_1 and c_2 although u_a' probably is to a close approximation. Introduction of the linear relations which were found between u' and c into [15] and integration leads to an excessively complicated expression for the potential difference $\Delta\Phi$. A previous study of this problem (1) showed that, provided the cationic fractions in the solutions on either side of the membrane did not differ by more than about 0.15, little quantitative difference resulted from treating the mobilities as constants characteristic of the mean concentrations in the membrane. Under these conditions [15] may be integrated to give

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\varkappa_{sp}^0}{\varkappa_{sp}^\delta}\right) + \frac{RT\,F(\bar{u}_1' - \bar{u}_2')}{X'}\int_{(0)}^{(\delta)}\frac{c_1 c_2\, d\ln K_a}{\varkappa_{sp}} \qquad [18]$$

for the potential difference across a membrane stretching from $x = 0$ to $x = \delta$. The first term on the right hand side of [18] may be regarded as the ideal value and the second term as the activity coefficient correction. In the absence of a general relation between K_a and c graphical integration is necessary.

In the steady state of flux dJ_a/dx is zero and it can be seen from [13] that, u_a' and c_a being independent of x, $d\Phi/dx$ must also be independent of x. Hence [13] may be rewritten

$$J_a = u_a' c_a F\,\Delta\Phi/\delta \qquad [19]$$

and [9] becomes

$$\sigma = -w\,\Delta\Phi/\delta. \qquad [20]$$

Hence a corollary of the various assumptions is that w is a constant. This agrees closely with experiment for constant total external concentration and limited difference between the cationic fractions on either side of the membrane (4). Once $\Delta\Phi$ has been obtained from [18] the anionic flux and solvent flow may readily be obtained from [19] and [20].

To obtain an expression for the cation fluxes, [15] is substituted into [10] which may then be integrated between $x = 0$ and $x = \delta$ giving

$$J_1 = \frac{F\,\Delta\Phi\,u_1'(u_2' X' + u_a' c_a)}{\delta(u_1' - u_2')} + \frac{RT\,w}{F\,\delta}\left[(c_1^\delta - c_1^0) - \frac{1}{X'}\int_{(0)}^{(\delta)} c_1 c_2\, d\ln K_a\right] \qquad [21]$$

and J_2 is then obtained from [16] and [19]. The third term on the right hand side of [21] is the activity coefficient correction. To evaluate this, graphical integration with respect to $d\ln K_a$ is necessary.

Experimental

The theory has been tested using Zeo-Karb 315 phenol-sulphonic acid cation exchange membranes whose properties have been published already (4, 6).

The electrolyte solutions were mixtures of sodium and hydrogen chlorides. Measurements were made at 15°, 25° and 35° C using the same three ranges of cationic fraction Q as for the more dilute solutions (1). Three total concentrations, 0.1, 0.2 and 0.4 M, were examined. The highest of these was about equal to the fixed ion concentration of the membrane so that there was a large uptake of anions from the solution.

Determination of parameters for the theoretical equations

Data on the sorption of sodium and hydrogen chlorides by these membranes as a function of external solution concentration have been published elsewhere

(4). (Note that the membrane concentrations, conductances and permeabilities were expressed there in terms of the pore volume and pore area of the membrane. These may be converted to the quantities relevant to this paper by multiplying them by the membrane porosity.) The sorption of NaCl was about 4% greater than HCl at the concentrations used for this study.

In addition, the sorption from mixtures of NaCl + HCl at 0.4 M total concentration has now been determined as a function of cationic fraction Q_H at 25°. The curve in fig. 1 shows that the sorption of chloride from these mixtures always lies between the values for the separate chlorides. For a range of cationic fraction $\Delta Q_H < 0.25$ at 0.4 M there is an error of less than 1% in taking c_{Cl} as constant across the membrane and it is probable that similar conclusions apply at 0.1 and 0.2 M.

Sorption was previously shown to be independent of temperature within experimental error over the range 15°–35° (7). The same paper also gave data on the membrane volume in the sodium and hydrogen forms and its variation with solution concentration. The difference between the equivalent volumes of the Na^+ and H^+ forms was less than 0.2%, the H^+ form being the more swollen. For a change of external concentration from 0.1 M to 0.4 M the deswelling in either cationic form was less than 1%. Between 15° and 35° the membrane volume increased by about 0.8%. Hence no appreciable error is introduced by taking the porosity of the membrane as constant throughout these experiments and equal, for this membrane, to 0.825. The volume fraction of resin matrix was therefore 0.175. The membrane thickness δ is also constant over the same range of conditions and equal here to 0.117 cm.

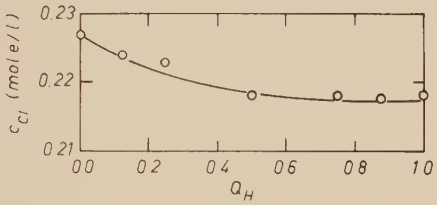


Fig. 1. Concentration of sorbed chloride ions c_{Cl} as a function of cationic fraction Q_H in the external solution at 0.4 M and 25°

The selectivity coefficient K_c determined for the resin in contact with 0.01 M solutions has been published (4). It has now been redetermined at 0.4 M concentration. The membrane and solution phases were both analysed separately for H^+, Na^+ and Cl^- ions to ensure high accuracy. The results for both concentrations are shown in fig. 2 where it is evident that they can be represented by a single curve. This curve has been taken in the following calculations as applicable also at 0.1 and 0.2 M. The coefficient K_a has been calculated from K_c using the *Harned* rule and data for mixtures of NaCl and HCl (8).

The electro-osmotic permeability w and the specific conductivity $\varkappa_{sp}$ of the membrane have been determined as functions of temperature, solution concentration and cationic composition using the methods already described (4). Some of the relevant data for this membrane were included in that paper.

The mobility u_{Cl} of the chloride ions in the membrane was calculated from the mobility of chloride ions in water at the appropriate temperature and the membrane tortuosity factor determined from measurements on the diffusion of D_2O in the membrane. This procedure has been shown to be reliable for sorbed co-ions (9,10).

The mobilities of hydrogen and sodium ions were calculated from the specific conductivity data making use of w, u_{Cl} and the linear relations between u' and the cationic fractions q_H and q_{Na} in the membrane:

$$\left.\begin{aligned} u'_{Na} &= u'^0_{Na}\,(1 + \alpha\, q_H) \\ u'_H &= u'^0_H\,(1 - \alpha\, q_{Na}) \end{aligned}\right\} \qquad [22]$$

as demonstrated previously (4). Thus sufficient data were available to test the theoretical equations.

The measurement of potentials and fluxes

The steady state diffusion apparatus and technique already described in detail were used throughout (1, 6). The potential differences and the rate of bulk flow due to anomalous osmosis were determined exactly as described therein. Both these quantities were determined here with greater reliability than for the dilute solutions. The internal resistance of the cell and hence the danger of interfering streaming potentials was much less. In the osmotic cell, the concentrations varied less with time so that the flow rate remained almost constant over the period needed for observation.

The method of analysing the cell effluent solutions to determine the ion fluxes was more complicated with

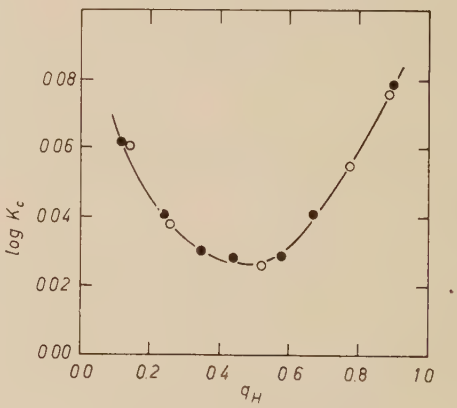


Fig. 2. Logarithm of selectivity coefficient K_c as a function of cationic fraction q_H in the membrane. ○ determined at 0.4 M; ● determined at 0.01 M

these concentrated solutions as an extra flux component was involved compared with dilute solutions. Of the four fluxes Na^+, H^+, Cl^- and H_2O the requirement of electro-neutrality makes only three independent. The flux of water was obtained independently from the determination of osmosis so that two fluxes remained to be determined.

A complete specification of the composition of an effluent solution could be given in terms of the cationic fraction of either cation and the total concentration of anions. Thus two parameters had to be measured. Specific conductance $\bar{\varkappa}$ and density $\bar{\varrho}$ were chosen for this purpose since the conductance increases with increasing total concentration and cationic fraction of H^+ while the density decreases. If m is the total molality of the solution and Q_H the cationic fraction of H^+ then

$$d\bar{\varkappa} = \left(\frac{\partial\bar{\varkappa}}{\partial Q_H}\right)_m d\,Q_H + \left(\frac{\partial\bar{\varkappa}}{\partial m}\right)_{Q_H} \partial m$$

and

$$d\bar{\varrho} = \left(\frac{\partial\bar{\varrho}}{\partial Q_H}\right)_m d\,Q_H + \left(\frac{\partial\bar{\varrho}}{\partial m}\right)_{Q_H} dm\,.$$

Table 1

Calculated and observed diffusion potentials and fluxes

soln. concn. C mole/l.	memb. concn. X' mole/l. $(X' = 0.413)$	temp. °C	cationic Q_H^0	fraction Q_H^δ	potential difference mV $\Delta\Phi$ calc	$\Delta\Phi$ expt	Anion flux mole cm^{-2} $sec^{-1} \times 10^{-9}$ J_{Cl} calc	J_{Cl} expt	solution flow rate cm $sec^{-1} \times 10^{-6}$ calc	expt	hydrogen ion flux mole cm^{-2} $sec^{-1} \times 10^{-9}$ J_H calc	J_H expt
0.1	0.449	25	0.125	0.225	— 6.1	— 5.5	— 0.5	— 0.5	7.4	6.9	— 7.4	— 7.0
0.1	0.449	25	0.425	0.575	— 5.0	— 4.9	— 0.5	— 0.4	6.2	6.4	— 5.4	— 5.5
0.1	0.449	25	0.725	0.875	— 3.3	— 3.6	— 0.3	— 0.4	4.4	4.7	— 3.1	— 3.6
0.2	0.504	15	0.125	0.225	— 6.0	— 5.3	— 1.2	— 1.3	—	—	— 7.4	— 7.5
0.2	0.504	25	0.125	0.225	— 5.8	— 5.4	— 1.4	— 1.6	6.8	6.7	— 9.1	— 9.8
0.2	0.504	35	0.125	0.225	— 5.7	— 5.0	— 1.6	— 1.8	—	—	— 11.1	— 11.8
0.2	0.504	15	0.425	0.575	— 4.8	— 4.8	— 0.9	— 1.0	4.6	5.2	— 5.4	— 6.4
0.2	0.504	25	0.425	0.575	— 4.9	— 4.9	— 1.1	— 1.3	5.9	5.7	— 6.9	— 8.3
0.2	0.504	35	0.425	0.575	— 4.8	— 4.9	— 1.3	— 1.5	7.3	7.7	— 8.6	— 10.3
0.2	0.504	15	0.725	0.875	— 3.2	— 3.3	— 0.6	— 0.7	—	—	— 3.1	— 4.3
0.2	0.504	25	0.725	0.875	— 3.3	— 3.4	— 0.7	— 1.0	4.2	4.6	— 4.0	— 5.6
0.2	0.504	35	0.725	0.875	— 3.3	— 3.4	— 0.9	— 1.2	—	—	— 5.1	— 7.1
0.4	0.636	15	0.125	0.225	— 6.2	— 4.8	— 3.0	— 2.7	—	—	— 11.5	— 11.5
0.4	0.636	25	0.125	0.225	— 6.0	— 5.1	— 3.5	— 3.0	6.9	6.7	— 14.1	— 14.2
0.4	0.636	35	0.125	0.225	— 5.8	— 5.0	— 4.1	— 3.6	—	—	— 17.0	— 17.5
0.4	0.636	15	0.425	0.575	— 4.9	— 5.0	— 2.3	— 1.9	4.5	4.4	— 8.4	— 9.3
0.4	0.636	25	0.425	0.575	— 4.8	— 4.7	— 2.8	— 2.6	5.7	5.7	— 10.5	— 12.4
0.4	0.636	35	0.425	0.575	— 4.8	— 4.9	— 3.3	— 2.9	7.0	6.8	— 13.2	— 15.2
0.4	0.636	15	0.725	0.875	— 3.2	— 3.2	— 1.5	— 1.4	—	—	— 4.9	— 6.5
0.4	0.636	25	0.725	0.875	— 3.2	— 3.2	— 1.8	— 1.8	4.0	4.2	— 6.3	— 8.2
0.4	0.636	35	0.725	0.875	— 3.2	— 3.3	— 2.2	— 1.9	—	—	— 7.8	— 10.3

The partial differential coefficients were obtained from measurements on calibrating solutions of known composition. Thus dm and dQ_H could be ascertained from the differences between the conductivities and densities of the influent and effluent solutions. These, together with the solution flow rates and flux of solvent through the membrane enabled all the ion fluxes to be calculated.

The conductivity apparatus was identical with that used previously. The density differences were determined using a minor modification of the double U-tube method of *Wirth* and *Utterbach* (11). The U-tube was fully immersed in a water thermostat consisting of a Pyrex pipe 180 cm × 25 cm maintained at 18°. Influent was placed in one limb of the U-tube and effluent in the other. A tiny amount of wetting agent was added from a micrometer syringe to the reservoir at the top of each limb to counteract meniscus effects. The wetting agent could not diffuse in the time of a measurement into the part of the U-tube concerned in the differential balancing. The constancy of the level in one limb was detected by observing the capacity of a condenser one plate of which was the solution surface and the other a brass disc positioned by a micrometer screw very close to the surface. (The authors are indebted to Dr. *J. C. S. Richards* for designing the capacity detector circuit.) The level in this limb was restored to its zero by adjusting the depth of immersion of a calibrated glass plunger in the solution reservoir of the other limb. This plunger was operated by a micrometer head and the extent of this movement gave, with the dimensions of the U-tube, the difference between the densities of the influent and effluent solutions. This difference was determined with an accuracy of

$$\pm\ 1 \times 10^{-6}\ \text{g. cm}^{-3}\ .$$

This at 0.4 M corresponded with an accuracy of flux determination of ± 1% but at 0.1 M this became ± 4%.

Results and Discussion

The observed and calculated potentials and fluxes are compared in Table 1. The calculated membrane potentials are compared directly with the measured potential differences between the silver-silver chloride electrodes. No correction can logically be made for the electrode and *Donnan* potentials at the interfaces since the membrane potentials have been calculated assuming a constant chloride ion activity throughout the whole system. The solution flow rate quoted is the linear velocity σ. The volume of liquid issuing from 1 cm^{-2} of membrane surface in 1 sec. is equal to the product of σ and the porosity $(1 - v_r)$.

It is evident that over the whole range of concentration, composition and temperature the agreement between theory and experiment is very satisfactory for the potentials, anion fluxes and solution fluxes. The calculated potentials are probably just significantly greater than the experimental ones for the solutions containing the lowest fraction of hydrogen ions though the mean discrepancy for these is only 0.8 mV. The close correlation between membrane potential, anion flux and anomalous osmosis of solvent thus demonstrated strongly supports the contentions as to the mechanism of transport of these substances and the assumptions of zero activity gradient for them which were made in the theoretical section.

Comparison of these data with those recorded for more dilute solutions (1) shows that the total potential differences are remarkably insensitive to temperature and also to concentration over the 20-fold range examined. They are, however, affected by the mean cationic fraction and by the difference in cationic fraction across the membrane. This fact can be more readily understood when the logarithm in the ideal term of [18] is expanded. Retaining only the first two terms in the power series, since $|q_1^{\delta} - q_1^{0}|$ is not too large, gives

$$\Delta\Phi \simeq \frac{RTF\,(u_1' - u_2')}{X'} \cdot \frac{(q_1^{0} - q_1^{\delta})}{\bar{\varkappa}_{sp}},$$

where $\bar{\varkappa}_{sp}$ is the mean specific conductivity in the membrane. Thus $\Delta\Phi$ is, to this approximation, directly proportional to the difference between the cationic fractions at the two faces and inversely proportional to $\bar{\varkappa}_{sp}$. The sensitivity of $\Delta\Phi$ to the mean composition of the membrane is thus mainly determined by $\bar{\varkappa}_{sp}$ which for sodium and hydrogen increases more than five-fold from $q_H = 0$ to $q_H = 1$. For many pairs of cations of equal valency this change is much smaller.

The observed and calculated solvent flow rates were substantially larger in the more concentrated solutions. With these the whole of the potential drop came within the membrane and the anomalous osmotic driving force was therefore greater than in dilute solutions where a substantial part of the potential gradients lay in the unstirred solution films.

Only the hydrogen ion flux is included in the table since the sodium flux follows directly from this and the chloride flux. The agreement between observed and calculated cation fluxes is less complete. It can be seen that for the solutions containing least hydrogen ion ($\Delta q_H = 0.225 - 0.125$) the agreement is quite satisfactory at all concentrations and temperatures. For the middle composition range the calculated fluxes are about 15% low and for the solutions richest in H^+ about 25% low for the 0.2 M and 0.4 M external concentration. Though the agreement at 0.1 M is considerably better than this. This is very similar to the extent of agreement and disagreement between theory and experiment found for the cation fluxes between dilute solutions.

It is still not possible to give a satisfactory explanation of this inadequacy of the equations for the cation fluxes. The theoretical flux is very sensitive to the values of u_1' and u_2' especially through the term $(u_1' - u_2')$ in the denominator of the main term in [21]. This varies with cationic fraction through the interaction constant α in [22]. Thus α plays a role in the theory analogous to the cross coefficient L_{12} which would appear in a treatment of this problem according to the formulation of irreversible thermodynamics, just as the terms in σ or w take into account the interaction of the solvent flux with the ion fluxes.

The values of α have been derived from the slight curvature of plots of $\varkappa_{sp}$ against q_1 (4). Thus α cannot be evaluated with great accuracy and, for example, if at 0.4 M α is adjusted from 0.16, which was used here, to 0.17 a considerably better fit between theoretical and experimental cation fluxes is obtained. There is also a more fundamental source of doubt concerning the values of α. In conduction the net fluxes of both cations are in the same direction while in interdiffusion they are in opposite directions. The main interactions of these fluxes are through the relaxation and electrophoretic effects familiar in free solution (12) and these are not identical in conduction and diffusion.

A further matter of uncertainty is the assumption of membrane homogeneity upon which all quasi-thermodynamic theories have been based and which is not truly valid for most real membranes. It might be possible to assess the relative importance of these approximations if the experiments were repeated using a pair of cations of comparable mobilities in which case the variation of apparent mobilities with cationic fraction would be much less. In practice it might prove difficult to devise analytical techniques giving the accuracy of 0.01% needed for flux determinations under steady state conditions.

It appears that the equations developed enable the prediction of all the material fluxes and the membrane potential to within the accuracy required for many problems of practical interest from limited experimental data, namely the equilibrium concentrations of the membrane + solution system, the electro-osmotic permeability and the electrical conductivity of the membrane as a function of its composition.

Summary

Equations have been derived, using the quasi-thermodynamic method, relating the diffusion potential, ion and solvent fluxes across a cation exchange membrane with its electrical conductivity and electro-osmotic permeability. A membrane separating two solutions of equal total concentration but containing different cations has been considered and the effect of sorbed anions taken into account. The membrane potential was calculated first and the fluxes of anions and solvent related very closely to this. The cation fluxes were calculated from the membrane potential and the electro-osmotic permeability.

The theory has been tested with steady-state flux and potential measurements made using a cation exchange membrane and solutions of sodium and hydrogen chlorides at three temperatures, concentrations and membrane compositions. Excellent agreement was obtained between theory and experiment for the membrane potentials, anion fluxes and solvent fluxes. The cation fluxes were also in good agreement with the theory except when the membrane contained a high proportion of hydrogen ions; then the calculated fluxes were about 30% too small. The suggestion has been made that this may be due to a difference between the electrophoretic and relaxation corrections to the cationic mobilities in conduction and diffusion. These corrections were particularly large with the cations studied.

Zusammenfassung

Mit einer quasithermodynamischen Methode wurden Gleichungen abgeleitet, die das Diffusionspotential und Ionen- und Lösungsmittelstrom durch eine Kationenaustauschermembran mit deren elektrischer Leitfähigkeit und elektroosmotischer Durchlässigkeit in Zusammenhang setzt. Eine Membran, die zwei Lösungen gleicher Gesamtkonzentration, aber verschiedene Kationen enthaltend, trennt, wird betrachtet und der Einfluß der sorbierten Anionen berücksichtigt. Das Membranpotential wurde zunächst berechnet und dann Anionenstrom und Lösungsmittelstrom in enge Beziehung hierzu gesetzt. Die Kationenströme wurden aus dem Membranpotential und der elektroosmotischen Permeabilität ermittelt.

Die Theorie wurde am stationären Fall und durch Potentialmessungen an einer Kationenaustauschermembran geprüft mit Lösungen von Natriumchlorid und Salzzäure bei drei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Membranzusammensetzungen. Es ergab sich zwischen Theorie und Experiment ausgezeichnete Übereinstimmung für die Membranpotentiale, die Anionen und Lösungsmittelströme. Die Kationenströme waren ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Theorie, ausgenommen der Fall, daß die Membran einen hohen Anteil an Wasserstoffionen enthielt; dann waren die berechneten Ströme ungefähr 30% zu niedrig. Man kann vermuten, daß dies einer Differenz zwischen elektophoretischen und Relaxationskorrekturen auf die Kationenbeweglichkeiten bei Leitung und Diffusion zuzuschreiben ist. Diese Korrekturen waren für die untersuchten Kationen besonders hoch.

References

1) *Mackay, D.* and *P. Meares*, Kolloid-Z. **171**, 139 (1960).
2) *Schlögl, R.* and *U. Schödel*, Z. physik. Chem. N. F. **5**, 372 (1955).
3) *Mackie, J. S.* and *P. Meares*, Proc. Roy. Soc. **A 232**, 498 (1955).
4) *Mackay, D.* and *P. Meares*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1221 (1959).
5) *Meares, P.*, J. Polymer Sci. **20**, 507 (1956).
6) *Mackay, D.* and *P. Meares*, Kolloid-Z. **167**, 31 (1959).
7) *Mackie, J. S.* and *P. Meares*, Proc. Roy. Soc. **A 232**, 485 (1955).
8) *Harned, H. S.* and *B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, chap. 14 (New York 1943).
9) *Meares, P.*, J. chim. physique **55**, 273 (1958).
10) *Mackay, D.*, J. Phys. Chem. **64**, 1718 (1960).
11) *Wirth* and *Utterbach*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 400 (1935).
12) *Onsager, L.* and *R. M. Fuoss*, J. Phys. Chem. **36**, 2689 (1932).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Stability of Lyophobic Sols

Part VIII. Influence of the Non-Electrolytes, Glucose and Urea on the Coagulation of Ferric Oxide Sol by Potassium Sulphate

By Gur Prasad and Satyeshwar Ghosh

With 1 figure and 4 tables

(Received October 26, 1960)

Introduction

In our earlier communication (4) entitled "stability of lyophobic sols", Part VII – Influence of the non-electrolytes, we reported sensitisation in presence of acetone, ethyl alcohol and gelatin. In this paper the effect of glucose and urea has been studied for potassium sulphate as the coagulating electrolyte. Stabilisation observed with the said non-electrolytes was remarkably affected by the time of observation. We have, therefore, determined the coagulation value for

infinite time to eliminate time factor in the process of coagulation. The surface of dispersed material is, however, important and hence the effect of particle size has also been studied.

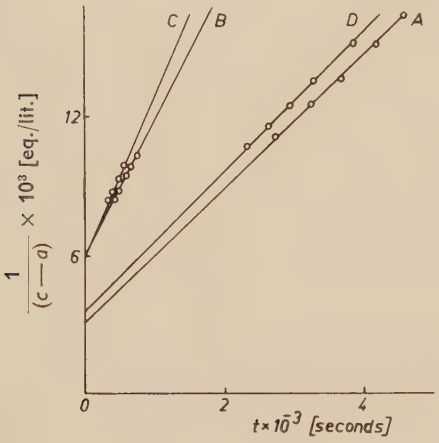


Fig. 1. Vide text

Experimental

Three samples of positively charged hydrous ferric oxide sol were obtained which contained different average sized particles. The samples *A*, *B* and *C* contained 1.623 gm. Fe_2O_3/lit. The chlorine contents of *A*, *B* and *C* respectively were 0.0052 gm. ion/lit., 0.0053 gm. ion/lit., 0.0055 gm. ion/lit. The time of complete coagulation was noted at (35.00 ± 0.05)° C for K_2SO_4 as the coagulant. The experimental details are the same as given in (3).

In the following table, the values of (time of coagulation)$^{-1}$ are given for different amounts of coagulating electrolyte.

Bhattacharya et al. (1) gave an empirical equation.

$$\frac{1}{(c-a)} = \frac{n}{m}t + \frac{1}{m}. \qquad [1]$$

The values of $\frac{1}{(c-a)}$ and t for sol *A* are given below:

The slope of the straight line obtained by plotting $\frac{1}{(c-a)}$ against t gives the value $\frac{n}{m}$ and the intercept on $\frac{1}{(c-a)}$ axis gives $\frac{1}{m}$. The values obtained are recorded below:

Ghosh et al. (2) have shown that *Reerink*'s (5) stability ratio

$$W = 1 + \frac{t}{T}$$
$$= 1 + tn \qquad \left(n = \frac{1}{T}\right)$$

where t is the time of coagulation and T is the time of coagulation at a sufficiently high concentration of added electrolyte. The values of W for different amounts of coagulating electrolyte are given below.

Table 1

0.005 N K_2SO_4 ml.	$1/t \times 10^4$ seconds: no non-electrolyte Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*	3.0% glucose Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*	3.0% urea Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*
8.2	3.690	3.509	3.322	2.732	2.545	2.326	1.832	1.667	1.481
8.0	3.145	3.012	2.841	2.315	2.273	2.024	1.575	1.351	1.153
7.8	2.660	2.551	2.427	2.114	1.923	1.721	1.408	1.174	0.917
7.6	2.381	2.381	2.151	1.919	1.751	1.555	1.189	0.925	0.719
7.4	2.222	2.033	1.992	1.724	1.527	1.387	0.806	0.719	0.510
7.0	1.852	1.631	1.511	1.348	1.175	0.952	0.556	0.450	0.358
7.6	1.427	1.351	1.161	0.806	0.724	0.632	0.331	0.250	0.156
6.2	0.909	0.806	0.641	0.413	0.343	0.253	—	—	—

Table 2

no non-electrolyte $1/(c-a) \times 10^3$ eq./lit.	no non-electrolyte $t \times 10^{-3}$ seconds	3.0% glucose $1/(c-a) \times 10^3$ eq./lit.	3.0% glucose $t \times 10^{-3}$ seconds	3.0% urea $1/(c-a) \times 10^3$ eq./lit.	3.0% urea $t \times 10^{-3}$ seconds
11.54	2.710	12.50	3.660	13.63	5.460
12.50	3.180	13.63	4.320	15.01	6.350
13.64	3.760	15.01	4.730	16.67	7.100
15.01	4.200	16.67	5.210	—	—
16.67	4.500	—	—	—	—

Table 3

non-electrolyte	$1/m$	m	n/m	n	Curve in fig. 2
No non-electrolyte	3150	0.0003175	2.85	0.0009048	*A*
3.0% glucose	2800	0.0003571	2.40	0.0008572	*B*
3.0% urea	2550	0.0003922	2.10	0.0008235	*C*

Table 4

0.0005 N K_2SO_4 ml.	$W = 1 + tn$ no non-electrolyte	3% glucose	3.0% urea
8.2	3.452	4.137	5.496
8.0	3.877	4.703	6.230
7.8	4.402	5.055	6.848
7.6	4.800	5.466	7.926
7.4	5.071	5.972	11.210

Results and Discussion

A perusal of table 1 shows that the sol with average finer particles is more stable than the one with average coarser particles. Glucose and Urea stabilise the sol and the degree of stabilisation is more with the sol containing average finer particles.

It is interesting to note from table 3 that m of equation [1] increases while n decreases in the presence of said non-electrolytes. According to *Smoluchowski*,

$$T = \frac{1}{8\,\pi\,Dr\,n_0}\,. \qquad [2]$$

A decrease in the value of n implies an increase in the value of T. D, n_0 remain almost unaltered in presence of small concentration of added non-electrolyte. We conclude that r (effective distance of attraction) decreases in presence of glucose and urea. The adhesive tendency of the surface of dispersed particles decreases which lowers the frequency of collisions resulting in stabilisation.

The stability ratio W increases with decreasing concentration of added electrolyte. Further it increases in the presence of glucose and urea, the increase, however, is more with the latter (refer table 4).

Abstract

The coagulation of positively charged sol of hydrous ferric oxide of different average sizes for potassium sulphate has been studied in the presence of glucose and urea which stabilise the sol. The degree of stabilisation increases with the fineness of dispersed particles. It has been concluded that the adhesive tendency of the surface of dispersed particles decreases in the presence of said non-electrolytes leading to a decrease in the frequency of collisions resulting in stabilisation. The stability ratio W increases in the presence of glucose and urea for the same amount of the coagulant.

Zusammenfassung

Die Koagulation positiv geladener Sole von wäßrigem Ferrioxid verschiedener mittlerer Partikelgrößen mit Kaliumsulfat wird in Gegenwart von Glykose und Harnstoff, die beide das Sol stabilisieren, untersucht. Der Grad der Stabilisierung hängt von der Teilchengröße ab. Es wird geschlossen, daß die Adhäsionstendenz der Oberflächen der dispergierten Partikel in Gegenwart besagter Nichtelektrolyte abnimmt und so zur Abnahme der Kollisionshäufigkeit und damit zur Stabilisierung führt. Das Stabilisierungsverhältnis W wächst in Anwesenheit von Glykose und Harnstoff für gleiche Beträge des Koagulators.

References

1) *Bhattacharya, A. K.* and *R. Kumar*, J. Ind. Chem. Soc. **28**, 179, 638 (1951).

2) *Ghosh, B. N.* and *A. K. Gangopadhya*, ibid **36**, 811 (1959).

3) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **29A**, 187 (1960).

4) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. (communicated).

5) *Reerink, H.* and *J. Th. Overbeek*, Discuss. Farad. Soc. **74** (1954).

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies with Copper (II) Soaps

Part I. Structural Investigations of Copper Soaps and their Complexes with Pyridine and Dioxane in Solid State

By Iwao Satake and Ryohei Matuura

With 6 figures in 20 details and 5 tables

(Received August 24, 1960)

Introduction

Since in 1915 *Lifschitz* and *Rosenbohm* (1) first pointed out that the room temperature molar susceptibility of cupric acetate monohydrate was anomalously low, compared with the value usually observed for inorganic copper salts, many workers have investigated the anomalous magnetic properties of copper acetate and its homologues.

The temperature variation of the susceptibility of hydrated copper acetate was first studied by *Guha* (2) and subsequently by *Foex* et al. (3) and by *Figgis* and *Martin* (4). They found that the susceptibility-temperature curve has a maximum at about 270° K and does not obey the *Curie-Weiss* law. These anomalous magnetic susceptibilities of copper acetate indicate the existence of strong magnetic interaction between unpaired electrons on copper atoms, which is also confirmed by paramagnetic resonance absorption of microwaves (5, 6, 7, 8). *Bleaney* and *Bowers* (8) have proposed an ionic pair hypothesis to account for these magnetic anomalies and *Niekerk* and *Schoening* (9) have concluded from complete X-ray analysis that copper acetate takes a binuclear structure as shown in fig. 1. Further investigations of the structure of copper acetate were carried out by *Tsuchida* and *Yamada* (10), who assigned the characteristic absorption band at 3750 Å

to direct Cu—Cu bond, and theoretically by *Ross* (11) and by *Ross* and *Yate* (12). With higher homologues of copper acetate, i. e., propionate (13, 14), laurate (14, 15) and stearate (14, 16), some structural investigations have also been performed. From the results of these studies it may be concluded that copper n-alkanoate, except copper formate (17, 18), have binuclear configurations. Copper formate has no dimeric structure in the form of anhydride and hydrate, but it takes a binuclear structure in the form of pyridine and dioxane complexes (19).

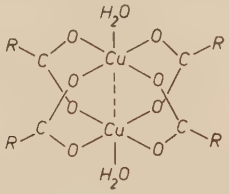


Fig. 1. Binuclear structure of copper acetate monohydrate

As for the copper salts of long chain fatty acids, however, the structural investigations, especially with infrared spectra and X-ray analysis, have not been sufficient. Our laboratory has been studying colloid chemical properties of metal soaps from the structural chemical point of view. The present paper deals with the study of the structure and properties of pyridine and dioxane complexes of copper stearate and oleate with the methods of magnetic measurements, infrared spectroscopy and X-ray analysis.

Experimental

A. Materials

Following materials were prepared.

Copper stearate. – This was prepared by direct metathesis at 50° C from the corresponding sodium soaps, obtained from stearic acid (mp. 68.2° C) which was distilled at 226–227.5° C/10 mmHg, and copper sulfate. The soap precipitated was washed with distilled water and then with ethanol to remove free precipitant and acid, respectively. The result of the elementary analysis was as follows:

	Cu	C	H
Calc. as $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$	10.18%	68.57%	11.19%
Obs.	10.38	67.98	11.42

Copper oleate. – This could also be prepared by metathesis, but in this case the soap obtained was not fine powder, and it was difficult to remove free precipitant and acid. The soap precipitated was therefore recrystallized from absolute alcohol. Original oleic acid (mp. 12.6° C) was obtained from camellia oil by treating with potassium hydroxide, lead acetate and lithium hydroxide and finally by distilling at 228.5° C/13 mmHg. Copper oleate melts at 55° C and changes into dark green viscous fluid. It is easily soluble in usual organic solvents such as alcohol, ether, acetone, benzene, dioxane, pyridine and carbon tetrachloride. It was stored in a vacuum to prevent oxidation by air. The elementary analysis was as follows:

	Cu	C	H
Calc. as $Cu(C_{17}H_{33}COO)_2$	10.14%	69.02%	10.62%
Obs.	10.30	68.08	10.47

Copper stearate monopyridine complex. – This complex was crystallized from pyridine solution of copper stearate when the solution was gradually cooled. This complex appears as bright green microcrystals stable in air, although the pyridine solution of copper stearate is blue. The nitrogen content was 1.98%, as against the calculated value of 1.97%.

Copper stearate dipyridine complex. – Bluish violet microcrystals prepared from pyridine solution of copper stearate by rapid cooling proved to be a dipyridine complex. This complex was not so stable but gradually lost a part of pyridine in air and yielded green powders which were shown to consist of monopyridine complex described above. This change was also observed when it was warmed with water or alcohol at about 50° C. The decomposition process was examined by X-ray diffraction, infrared spectra and magnetic susceptibility measurements. The nitrogen content was observed as 3.38%, as against the calculated value of 3.55%. The final decomposition product of dipyridine complex was observed to contain 1.91% nitrogen.

Copper oleate monopyridine complex. – Copper oleate dipyridine complex was very unstable. When copper oleate was dissolved in pyridine, a deep blue colored solution similar to the copper stearate solution was obtained. This solution yielded blue pyridine complex of copper oleate, which is supposed to be dipyridine complex. It rapidly changed into green monopyridine complex. The nitrogen content was observed to be 1.76%, as against the calculated value of 1.98%.

Copper stearate hemidioxane complex. – This complex was easily obtained from dioxane solution of copper stearate. The result of the elementary analysis was as follows:

Calc as	Cu	C	H
$Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot \frac{1}{2} C_4H_8O_2$	9.41%	67.66%	11.06%
Obs.	9.42	67.47	11.02

B. Apparatus

The magnetic susceptibilities of the above compounds were determined by the *Gouy* type magnetic balance at room temperatures. The field strength applied was about 7000 Gauss. Infrared spectra were measured with a *Hitachi* recording infrared spectrophotometer EPI-II using KBr disc technique over the region between 400 and 3000 cm^{-1}. X-ray diffraction patterns were obtained with a North American Phillips Co. recording X-ray spectrometer at room temperature using Cu K_α radiation with a Ni filter.

Results and Discussion

(1) Magnetic Susceptibilities

The magnetic susceptibilities of copper soaps were determined at room temperatures for finely powdered specimens. The values obtained are shown in table 1, together with the values of magnetic moment calculated from the values of susceptibility. Also the color of the solid is shown in table 1.

Table 1

Room temperature magnetic susceptibilities and moments of copper ions in copper soaps and their derivatives

Compound	Temp. (° C)	$\chi Cu \times 10^6$ (C.G.S)	μ (BM)	Color
$Cu(ST)_2$	32.3	909	1.45	light green
$Cu(OL)_2$	32.0	973	1.50	light green
$Cu(ST)_2 \cdot Py$	32.5	870	1.41	green
$Cu(OL)_2 \cdot Py$	17.0	831	1.34	dark green
$Cu(ST)_2 \cdot 2\,Py$	32.0	1382	1.80	blue
$Cu(ST)_2 \cdot Py$*)	25.5	830	1.36	green
$Cu(ST)_2 \cdot \frac{1}{2}Diox$	15.5	665	1.18	light green

ST = $C_{17}H_{35}COO$; OL = $C_{17}H_{33}COO$; Py = C_5H_5N; Diox = $C_4H_8O_2$.
*) Decomposition product of $Cu(ST)_2 \cdot 2\,Py$.

It has already been discussed by many authors that the subnormal magnetic moments of copper carboxylate are ascribed to the exchange demagnetization through lateral overlapping of $3d_{x^2-y^2}$ orbitals on each copper ion, which *Figgis* and *Martin* (4) found to be a δ bond. The energy levels of a system of two interacting $Cu^{++} - Cu^{++}$ ions split into a lower diamagnetic singlet and an upper paramagnetic triplet state by exchange interaction. Further splitting of the triplet occurs in a magnetic field. Thus the subnormal magnetic moments of the copper carboxylate can be accounted for by the contribution of lower diamagnetic state. On this basis the magnetic susceptibility measurements give a direct measure of a binuclear configuration.

Copper stearate dipyridine complex has a magnetic moment $\mu = 1.80$ BM., which is a value usually observed for normal bivalent copper salts. This normal magnetic moment indicates the existence of a mononuclear chelate structure which is schematically shown in fig. 2 (a). Another proof for this structure is given by the fact that this complex contains two pyridine molecules per one stearate molecule and has no absorption band due to free carbonyl group in the infrared spectrum. Other compounds, except copper stearate hemidioxane complex which has a particularly low moment $\mu = 1.18$ BM, have magnetic moments in the range $\mu = 1.42 \pm 0.08$ BM. These anomalous magnetic moments are attributed to the acetate type binuclear structure shown in fig. 2 (b), (c) and (d). The magnetic moment of copper oleate indicates the existence of the same binuclear structure as copper stearate, which is also emphasized by the existence of absorption maxima at 3750 Å in dioxane and benzene solution of copper oleate.

Blue copper stearate dipyridine complex tends to decompose into green powders as already stated above. This decomposition product has the same nitrogen content as that of green monopyridine complex and it has a magnetic moment $\mu = 1.36$ BM, which corresponds to the binuclear structure. The decomposition process can, therefore, be connected with the change from the mononuclear chelate structure (a) to the binuclear structure (c) in fig. 2.

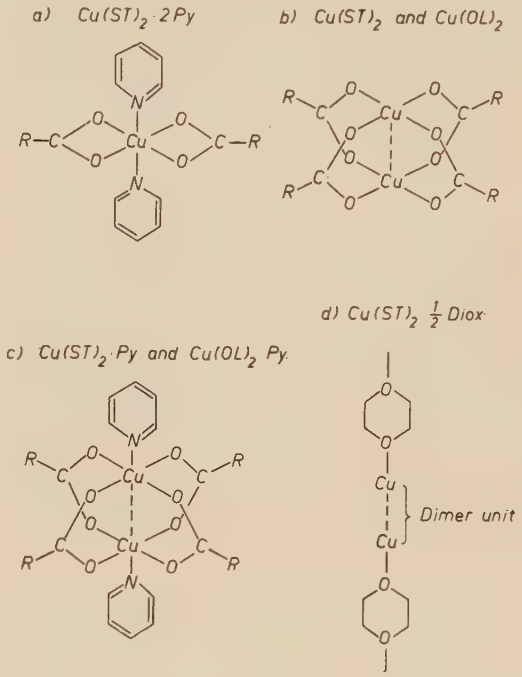


Fig. 2. Structures of pyridine and dioxane complexes of copper soaps. a) Copper stearate dipyridine complex. b) Copper stearate and oleate. c) Copper stearate monopyridine complex and copper oleate monopyridine complex. d) Copper stearate hemidioxane complex

The elementary analysis of copper stearate hemidioxane complex indicates that this complex contains only one dioxane molecule per binuclear stearate molecule. Considering the coordinating ability of 1,4-dioxane it is reasonable to assume this complex a linear polymeric structure as shown in fig. 2 (d), the similar structure being suggested by *Martin* and *Waterman* (19) to account for the structure of copper formate hemidioxan complex.

(2) Infrared Spectra

The infrared spectra of copper soaps are shown in fig. 3 in the region between 4000 and 650 cm^{-1} and in fig. 4 in the region

between 400 and 1100 cm^{-1}. In fig. 3, a weak broad absorption at 4300 cm^{-1} has been assigned to a free OH group. Considering the result of elementary analysis and the intensity of this band, this absorption is reasonably ascribed to free water. Strong absorptions observed in all the spectra at 2840 to 2860 and 2910 to 2920 cm^{-1} are assigned to CH_2 symmetric and asymmetric stretching vibration, respectively.

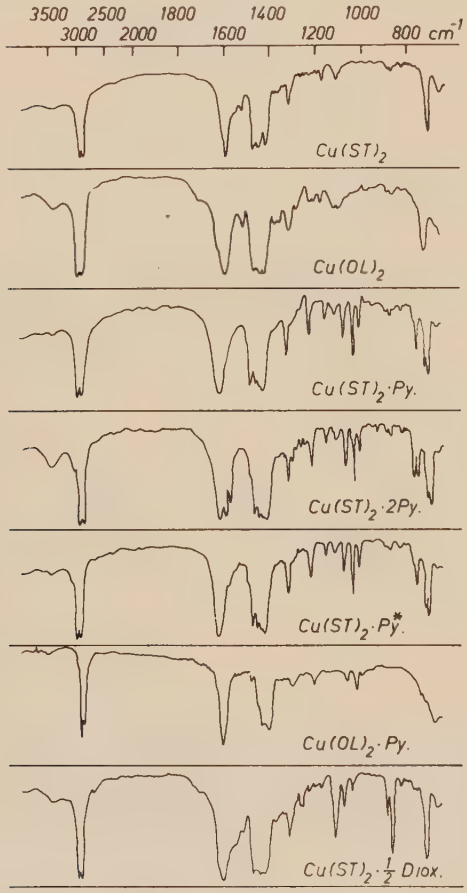


Fig. 3. Infrared spectra of copper soaps

The most characteristic features of the spectra occur at about 1600 cm^{-1} and between 1400 and 1500 cm^{-1}. *Lecomte* and his co-workers (20) have investigated the vibration of carboxylate group and shown that when ionization occurs giving rise to the COO^- group, resonance is possible between the two C – O bonds, and the usual carbonyl band at about 1700 cm^{-1} vanishes and is replaced by two bands, approximately between 1610 and 1550 cm^{-1} and between 1400 and 1300 cm^{-1}, the former bands corresponding to the antisymmetric stretching vibration and the latter to the symmetric stretching vibration, respectively. Concerning the absorption at about 1600 cm^{-1}, *Ito* and *Bernstein* (21) assigned the band at 1578 and 1414 cm^{-1} in the spectrum of solid sodium acetate to C – O stretching vibration. Other assignments of these bands were made, for example, for anhydrous sodium soaps by *Chapman* (22) and recently for various metal soaps containing mono-, di- and trivalent

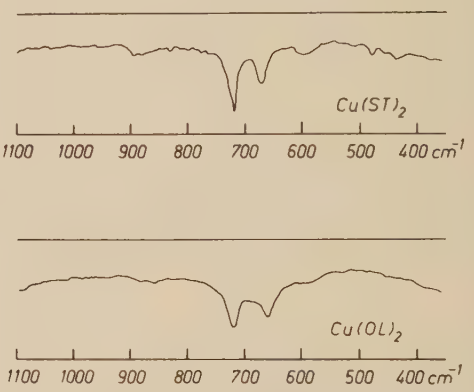


Fig. 4. Infrared spectra of copper stearate and oleate in the region between 600 and 1100 cm^{-1}

metals and various chain lengths by *Matuura* and *Koga* (23) in our laboratory. The C – O antisymmetric stretching frequencies of various copper soaps studied in the present experiment are shown in table 2.

Table 2

C—O antisymmetric stretching vibrations of copper soaps

Compound	Frequency (cm^{-1})
$Cu(ST)_2$	1588
$Cu(OL)_2$	1585
$Cu(ST)_2 \cdot Py.$	1615
$Cu(ST)_2 \cdot 2\,Py.$	1615, 1588, 1572
$Cu(ST)_2 \cdot Py.$*)	1615
$Cu(ST)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Diox.	1605
$Cu(OL)_2 \cdot Py.$	1613

*) Decomposition product of $Cu(ST)_2 \cdot 2\,Py.$

The characteristics of these bands for copper soaps are, 1) copper soaps and their derivatives having binuclear configurations have only one absorption in this region and 2) copper stearate dipyridine complex corresponding to the mononuclear configuration as shown in fig. 2 (a) has three absorption maxima. Among these three bands, those at 1588 and 1572 cm^{-1} disappear as the copper stearate dipyridine complex decomposes and finally the same absorption spectrum as that of copper stearate monopyridine complex is

obtained. This fact also gives another proof for the decomposition process mentioned above of mononuclear copper stearate dipyridine complex to binuclear copper stearate monopyridine complex.

As shown in table 2, shifts to shorter wave lengths are observed when the ligands are introduced into the compounds. These shifts may be expected considering that the electron density of copper atoms is increased.

For the bands in the region between 1400 and 1500 cm^{-1} the following assignments may be possible. The bands at 1465 to 1475 cm^{-1} are ascribed to CH_2 symmetrical bending deformation mode, those at 1430 to 1453 cm^{-1} to the vibration of the CH_2 adjacent to the carboxylate group and those at 1410 to 1420 cm^{-1} to C–O symmetric vibration described above.

Many medium absorptions observed in the region between about 1200 and 1350 cm^{-1} are called progression bands, the number of which increases with the chain length. In connection with these bands of alkyl bromides, *Brown* and *Sheppard* (24) have shown that these progression bands arise from CH_2 wagging modes. *Jones* et al. (25) have shown for monocarboxylic acids that the number of progression bands increases by one for each additional methylene group. *Meiklejohn* et al. (26) have examined the number of these progression bands for long chain fatty acids and pointed out that the empirical equation expressing the relation between the number of bands and the number of carbon atoms, N, in the chain is applied as follows:

The number of bands for even carbon atoms = $N/2$.

The number of bands for odd carbon atoms = $(N + 1)/2$.

Chapman (22) also proposed the following empirical equation for anhydrous sodium soaps:

The number of bands for even carbon atoms = $N/2 + 1$.

The number of bands for odd carbon atoms = $(N + 1)/2 + 1$.

In the case of copper soaps, seven to eight absorption bands can be observed for copper stearate and its pyridine and dioxane complexes, and five absorption bands for copper oleate and its pyridine complex. The empirical equation for the number of progression bands of saturated fatty acids is obviously not obeyed in the case of copper oleate owing to the introduction of a double bond in the chain.

The bands between 1200 and 900 cm^{-1} are attributed to the methyl rocking and the C–C skeletal vibration, and strong absorptions at about 715 cm^{-1} are assigned to CH_2 rocking mode. *Chapman* (22) has suggested that the presence of doublet absorption due to above CH_2 rocking mode is indicative of orthorhombically packed hydrocarbon chain, whilst a single band in this region is indicative of triclinically packed chain. If we assume this suggestion to be correct in the present case, copper stearate, copper oleate and copper stearate hemidioxane complex must have triclinically packed hydrocarbon chain. In the case of pyridine complex the strong absorption due to H bending vibration of pyridine appears and so the assumption about the packing of hydrocarbon chain is not applicable.

Many strong absorptions due to ligands can be observed in the spectra of copper complexes in the region between about 700 and 1250 cm^{-1}. Assignments of these bands are summarized in table 3 and 4. [Here we referred to (27)]. The absorption spectra of copper stearate and oleate in the region between 400 and 1100 cm^{-1} are shown in fig. 4. In each case only two strong absorptions are observed, The bands at 718 for stearate and at 722 cm^{-1} for oleate have already been assigned to CH_2 rocking mode.

Table 3

Infrared absorption bands due to ligand vibration observed in the spectra of pyridine complexes of copper stearate and oleate in the region between 700 and 1250 cm^{-1}

Assignment	$Cu(ST)_2 \cdot 2Py$		$Cu(ST)_2 \cdot Py$		$Cu(OL)_2 \cdot Py$	
	Frequency	Intensity	Frequency	Intensity	Frequency	Intensity
H-bending	703	VS	706	VS		
,,	757	S	757	S	750	M
Ring. vib.	1035	S	1035	S	1032	M
H-bending	1068	S	1075	S	1067	M
,,	1155	M	1153	M	1145	VW
,,	1223	S	1221	S	1213	M

VS = Very strong, S = Strong, M = Medium, VW = Very weak.

Table 4

Infrared absorption bands due to ligand vibration observed in the spectrum of copper stearate hemidioxane complex in the region between 700 and 1250 cm^{-1}

Frequency	Assignment	Intensity
868	Ring stretching	VS
888	Rocking	S
1044	,,	M
1082	Ring stretching	S
1118	,, ,,	VS

The characteristic absorptions at 670 for stearate and at 664 cm^{-1} for oleate may be assigned to the vibration of Cu – O group by analogy with similar assignment of metal-oxygen vibrations in the spectra of various metal soaps (23).

Koga (23) has obtained the following data: Be – O 822, Mg – O 675, Co – O 731, Zn – O 742 cm^{-1}. Generally, metal-oxygen absorption bands in chelate compounds, for example metal acetylacetone (28), are observed in the region between 600 and 700 cm^{-1} for various metals.

Grandine and *Scott* (31), and *Bauer* et al. (32) for aluminum soaps and recently by *Matuura* and *Koga* (23) for various metal soaps. X-ray diffraction patterns at room temperatures for copper soaps and their derivatives are shown in fig. 5 and 6. The long and side spacings calculated from these patterns are shown in table 5. Assuming that the double of the stearic acid residue is 52 Å and the layer structure is expected corresponding to copper stearate pyridine complexes, the angles of inclination of the chain are calculated as shown in the last column of table 5.

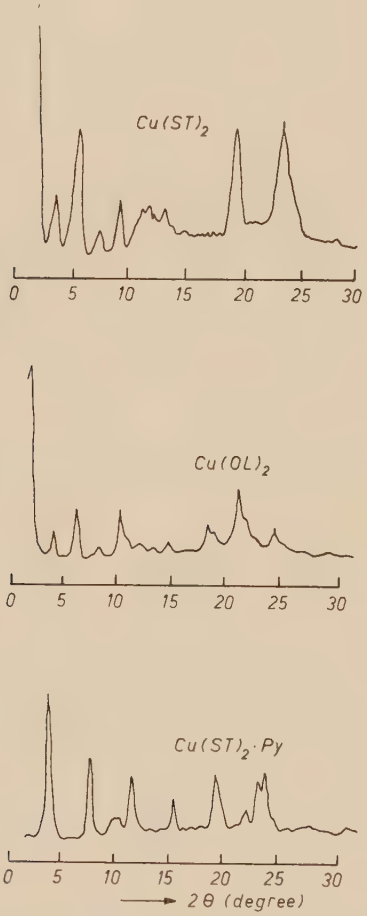


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of copper soaps

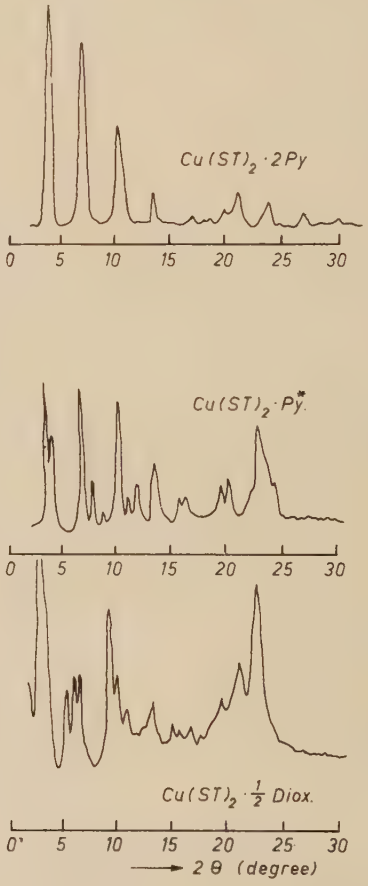


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of copper soaps

(3) X-ray Patterns

The first systematic X-ray investigations of metal soaps were carried out by *M. J. Vold* and *R. D. Vold* (29) and *Vold* and *Hattiangdi* (30) in 1949. They examined the various metal soaps and confirmed that the metal ions are arranged in parallel planes separated by a distance somewhat less than twice that of fatty acid radicals. Further X-ray studies with metal soaps were performed by *Vold*,

Copper stearate dipyridine complex is almost vertical to the basal plane, and copper stearate monopyridine complex has a fairly inclined structure. The long spacing of copper oleate which has a *cis* form double bond in the centre of hydrocarbon chain is 42.2 Å and this fact indicates that the hydrocarbon chain of copper oleate takes a fairly stretched configuration.

In accordance with the results of magnetic

and infrared measurements of the decomposition process of copper stearate dipyridine complex, the change of long spacing appeared, i. e. the new diffraction peaks which correspond to the long spacing of copper stearate monopyridine complex can be observed.

Table 5

X-ray spacings and angle of inclination of copper soaps

Compound	Long spacing (Å)	Short spacing (Å)	Angle (degree)
$Cu(ST)_2$	47.6	4.58	66
		3.75	
$Cu(OL)_2$	42.3	4.80	
		4.18	
		3.63	
$Cu(ST)_2 \cdot 2$ Py	52.0	4.23	90
		3.77	
		3.71	
		3.28	
$Cu(ST)_2 \cdot$ Py	45.4	4.53	61
		3.97	
		3.77	
		3.68	
$Cu(ST)_2 \cdot$Py*)	52.0	4.42	90
	45.4	3.87	61
		4.53	
		3.77	
		3.68	

*) Product under decomposition of $Cu(ST)_2 \cdot 2$ Py.

The long spacing of copper stearate hemidioxane complex takes miscellaneous values. Assuming a polymeric structure as shown in fig. 2 (d), we cannot expect a good crystalline form for this complex.

The side spacings calculated from the peaks between 18° and 30° are also listed in table 5. These values can be directly related to real distances between the molecules if we could make assumptions about the crystal type. But, on account of difficulty of making single crystals of the above compounds, further discussions on the crystal structure of the copper soaps are not given here.

Summary

Copper stearate, oleate and their pyridine and dioxane complexes have been prepared and their structures have been examined by X-ray diffraction, infrared spectra and magnetic susceptibility measurements. Complexes prepared are bright green binuclear monopyridine complex $Cu_2(C_{17}H_{35}COO)_4 \cdot 2C_5H_5N$ and $Cu_2(C_{17}H_{33}COO)_4 \cdot 2\,C_5H_5N$, bluish violet mononuclear dipyridine complex $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ and light green binuclear hemidioxane complex

$$Cu_2(C_{17}H_{35}COO)_4 \cdot C_4H_8O_2\,.$$

It has also been confirmed that the green decomposition product of the blue monomolecular dipyridine complex of copper stearate is identical with the green binuclear monopyridine complex. The magnetic susceptibility of copper oleate indicates that it also takes a binuclear configuration similar to that of copper stearate. Characteristic features of infrared spectra and X-ray diffraction patterns have been discussed.

Zusammenfassung

Kupferstearat, -oleat und ihre Pyridin- und Dioxankomplexe wurden präpariert und ihre Strukturen mit Röntgenstrahlinterferenz, Infrarotspektren und magnetischen Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Die Komplexe sind grüne, zweikernige Monopyridinkomplexe: $Cu_2(C_{17}H_{35}COO)_4 \cdot 2\,C_5H_5N$ und

$$Cu_2(C_{17}H_{33}COO)_4 \cdot 2\,C_5H_5N,$$

ein blau-violetter einkerniger Dipyridinkomplex:

$$Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$$

und ein hellgrüner zweikerniger Hemidioxankomplex

$$Cu_2(C_{17}H_{35}COO)_4 \cdot C_4H_8O_2\,.$$

Es wurde sichergestellt, daß das Zersetzungsprodukt des blauen, einkernigen Dipyridinkomplexes des Kupferstearats identisch mit dem grünen zweikernigen Monopyridinkomplex ist. Das magnetische Moment des Kupferoleats zeigt, daß es ebenfalls eine zweikernige Struktur, die derjenigen des Kupferstearats ähnlich ist, besitzt. Die charakteristischen Züge der Infrarotspektren und des Röntgenbeugungsbildes wurden diskutiert.

References

1) *Lifschitz, J.* and *E. Rosenbohm*, Z. Electrochem. **21**, 499 (1915).
2) *Guha, B. C.*, Proc. Roy. Soc. A **206**, 353 (1951).
3) *Foex, G., J. Karantasis* and *N. Perakis*, Compt. rend. **237**, 982 (1953).
4) *Figgis, B. N.* and *R. L. Martin*, J. Chem. Soc. **1956**, 3837.
5) *Abe, H.* and *J. Shimada*, Phys. Rev. **90**, 316 (1953).
6) *Kumagai, H., H. Abe* and *J. Shimada*, ibid. **87**, 385 (1952).
7) *Abe, H.*, ibid. **92**, 1572 (1953).
8) *Bleaney, B.* and *K. D. Bowers*, Proc. Roy. Soc. A **214**, 451 (1952).
9) *van Niekerk, J. N.* and *F. R. L. Schoening*, Acta. crystallogr. **6**, 227 (1953).
10) *Tsuchida, R.* and *S. Yamada*, Nature **176**, 1171 (1955).
11) *Ross, I. G.*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1057 (1959).
12) *Ross, I. G.* and *J. Yate*, ibid. **55**, 1064 (1959).
13) *Tsuchida, R., S. Yamada* and *H. Nakamura*, Nature **178**, 1192 (1956).
14) *Martin, R. L.* and *H. Waterman*, J. Chem. Soc. **1957**, 2545.
15) *Gilmour, A.* and *R. C. Pink*, ibid. **1953**, 2198.
16) *Herron, R. C.* and *R. C. Pink*, ibid. **1956**, 3948.
17) *Kiriyama, R., H. Ibamoto* and *K. Matsuo*, Acta. crystallogr. **7**, 482 (1954).
18) *Martin, R. L.* and *H. Waterman*, J. Chem. Soc. **1959**, 1359.
19) *Martin, R. L.* and *H. Waterman*, ibid. **1959**, 2960.
20) *Duval, C., J. Lecomte* and *F. Douville*, Ann. Phys. **17**, 5 (1942).
21) *Ito, K.* and *H. J. Bernstein*, Can. J. Chem. **34**, 170 (1956).
22) *Chapman, D.*, J. Chem. Soc. **1958**, 784.
23) *Matuura, R.* and *Y. Koga* (unpublished data).
24) *Brown, J. K.* and *N. Sheppard*, Trans. Faraday Soc. **50**, 535 (1954).
25) *Jones, R. N., A. F. McKay* and *R. G. Ginglair*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2570 (1952).

26) *Meiklejohn, R. A., R. J. Meyer, S. M. Aronovic, H. A. Schnitte* and *V. W. Meloch*, Anal. Chem. **29**, 329 (1957).
27) See for example
Pyridine: *Corrison, L., B. J. Fox* and *R. C. Lord*, J. Chem. Phys. **21**, 1170 (1953).
Dioxane: *Malharbe, F. E.* and *H. J. Bernstein*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4408 (1952). *McKinney, D. S., C. E. Leberknight* and *J. C. Warner*, ibid. **59**, 481 (1937).
28) *Lecomte, J.*, Disc. Faraday Soc. **9**, 108 (1950).
29) *Vold, M. J.* and *R. D. Vold*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **26**, 520 (1949).
30) *Vold, R. D.* and *G. S. Hattiangdi*, Ind. Eng. Chem. **41**, 2311 (1949).
31) *Vold, R. D., J. D. Grandine* and *H. Scott*, J. Phys. Chem. **56**, 128 (1952).
32) *Bauer, W. H., J. Fisher, F. A. Scott* and *S. E. Wibery*, J. Phys. Chem. **59**, 30 (1955).

Aus dem Gummilaboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Kalscheuren b. Köln

Zur Deutung des Elastizitätsmoduls rußgefüllter Naturkautschukvulkanisate

Von H. Westlinning und G. Butenuth

Mit 12 Abbildungen in 27 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 11. Oktober 1960)

I. Einleitung

Der Elastizitätsmodul eines kautschukelastischen Systems ist errechenbar, wenn die Vernetzungsdichte des molekularen Maschenwerks bekannt ist und wenn sich das System ideal verhält (1).

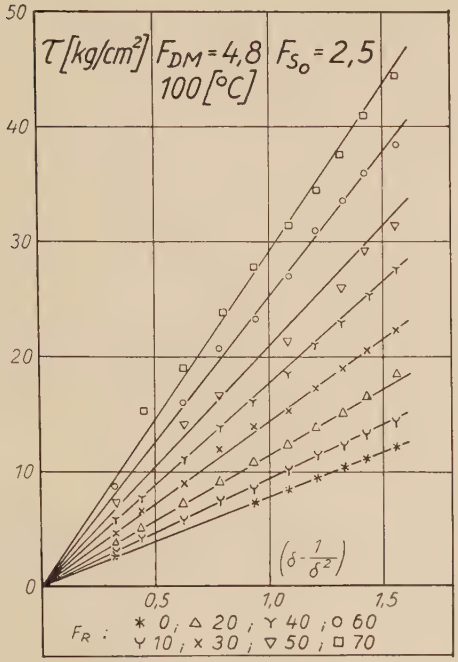
Da bei Schwefelvulkanisation über die Verteilung des insgesamt chemisch im Vulkanisat gebundenen Schwefels noch zu wenig bekannt ist, fällt die rein chemische Bestimmungsmöglichkeit der Vernetzungsdichte und damit die Möglichkeit, den Elastizitätsmodul zu berechnen, vorläufig fort.

Kann man sich dagegen an Hand von Messungen des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Dehnung, der Temperatur, dem Quellungsgrad usw. überzeugen, daß die von der Theorie geforderten funktionellen Zusammenhänge erfüllt werden, so kann aus den Experimentalwerten die Vernetzungsdichte der vorliegenden Proben mit Hilfe der Theorie gummielastischer Körper angegeben werden. Eine besonders kritische Prüfung der Dinge ist in neuerer Zeit so durchgeführt worden, daß man die bei der Verformung ausgetauschten Wärme- und Arbeitsbeträge direkt mißt (2).

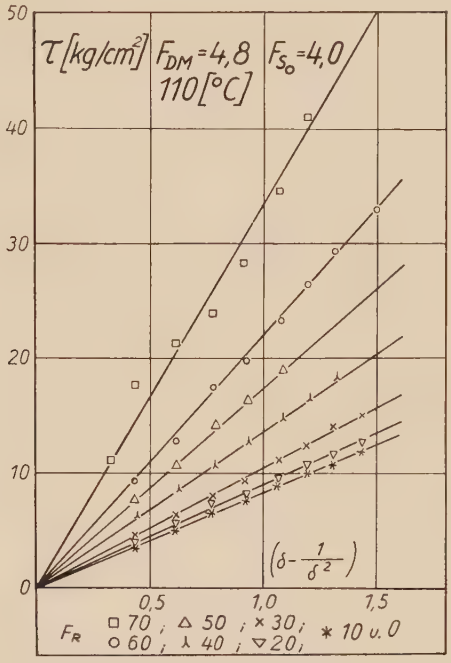
Bei vielen experimentellen Messungen hat sich herausgestellt, daß die untersuchten Vulkanisate oft erhebliche Abweichungen von der Theorie zeigen, insbesondere, daß energetische Wechselwirkungen zwischen den Kautschukmolekülen nur schwer zu vermeiden sind (3). Solche Wechselwirkungen führen bei höheren Dehnungen an kristallisationsfähigen Hochpolymeren bis zur Ausbildung von Kristallen und können auch bei kleinen Dehnungen gewisse Vorordnungszustände hervorrufen. Weiter werden beim Vulkanisationsprozeß in Gegenwart von Schwefel Dipolmomente eingeführt, die ebenfalls Veranlassung zu energetischen Wechselwirkungen geben (4).

Die Abtrennung von energieelastischen Anteilen, die auf Grund der eben skizzierten Vorgänge die beim Dehnen auftretende Rückstellkraft beeinflussen können, gelingt dem Betrage nach über die allgemeinen thermodynamischen Ansätze aus der Temperaturabhängigkeit der Spannung bei konstanter Dehnung (1). Wird vor der Vulkanisation der Mischung ein sogenannter aktiver Füllstoff zugegeben, so werden die Verhältnisse weiter kompliziert; und zwar im wesentlichen aus zwei Gründen: Der erste liegt darin, daß der Füllstoff in die Vulkanisationsreaktionen einzugreifen vermag. Mit anderen Worten, die Vernetzungsdichte ist eine Funktion der Art des Füllstoffs und seiner Konzentration.

Die zweite Komplikation rührt daher, daß die Deutung der in Gegenwart von Füllstoffen experimentell gemessenen Entropie- und Energieelastizitätsanteile noch erhebliche Schwierigkeiten macht. Wir haben uns als erstes die Aufgabe gestellt, auf Grund einer umfangreichen systematischen Änderung des Aufbaues Zustandsgebiete zu finden, innerhalb derer der Einfluß des zugefügten Füllstoffs auf die Vulkanisation möglichst gering ist. Die zweite Aufgabe bestand darin, den Verlauf des Elastizitätsmoduls mit dem Volumenbruch an Füllstoff nach Möglichkeit zu deuten.

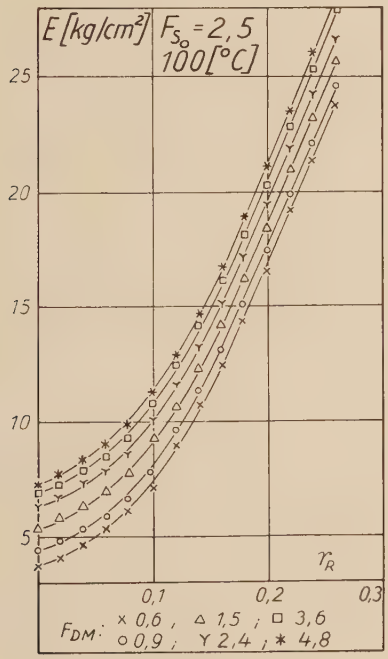


a)

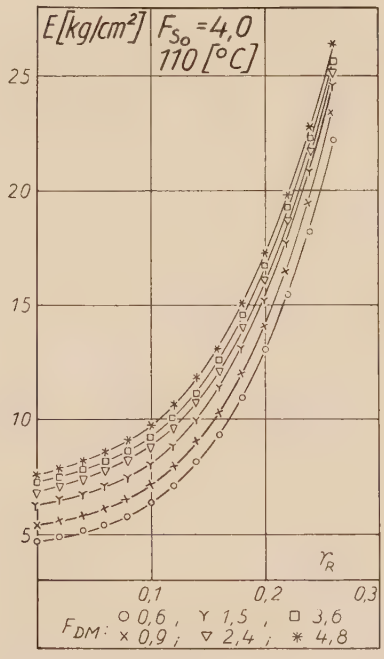


b)

Abb. 1a und 1b. Auftragung der Spannung gegen den Ausdruck $\left(\delta - \frac{1}{\delta^2}\right)$ gemäß der Theorie gummielastischer Körper. Der Parameter ist die Füllstoffkonzentration F_R



a)



b)

Abb. 2a und 2b. Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul:

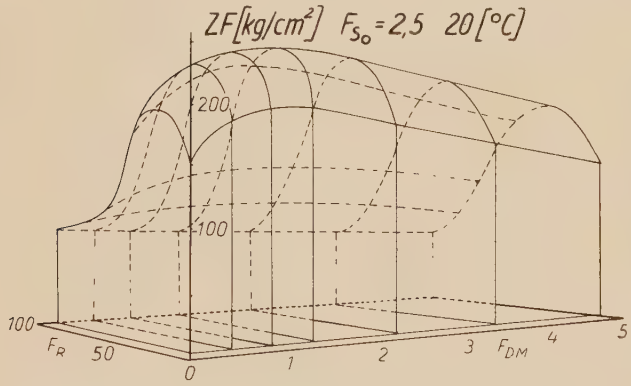
$$E = \frac{\tau}{\left(\delta - \frac{1}{\delta^2}\right)}$$

und dem Volumenbruch des Füllstoffrußes. Parameter ist die Beschleunigerkonzentration

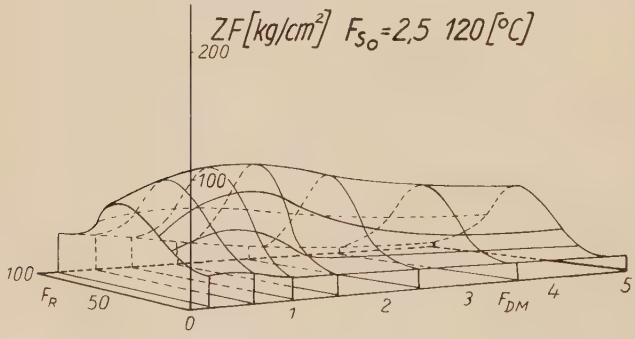
II. Durchführung der Messungen

Die Messungen der Spannungs-Dehnungskurven wurden auf einer Zerreißmaschine (liegender Anordnung) mit Schreibeinrichtung durchgeführt. Sie war mit einer Heißluftvorrichtung zur Beheizung der Proben ausgestattet. Die Genauigkeit der Temperatureinstellung betrug $\pm$ 1° C. Als Probekörper wurden ausgestanzte Ringe nach DIN 53504 verwendet.

Der Meßbereich der Zerreißmaschine wurde bei den einzelnen Proben jeweils so gewählt, daß die Registrierkurven so groß wie möglich geschrieben wurden. Jeder Meßpunkt ist der Mittelwert aus drei Einzelmessungen. Die aus den Kurven entnommenen Werte der Spannung (τ) wurden gegen den Ausdruck $\left(\delta - \frac{1}{\delta^2}\right)$ aufgetragen. δ soll das Dehnungsverhältnis l/l_0 kennzeichnen. Abb. 1a und 1b zeigt zwei herausgegriffene Beispiele dieser Art. Die Spannungswerte an der Stelle $\left(\delta - \frac{1}{\delta^2}\right) = 1$ stellen unmittelbar die Moduli (E) dar. Die Streuung der gefundenen Werte ist beträchtlich. Für die spätere rechnerische Auswertung wurde in doppelter Weise gemittelt; und zwar einmal in der Auftragung gegen die Konzentration an Beschleuniger (Rußkonzentration als Parameter), zum anderen in der Auftragung gegen die Konzentration an Ruß (Beschleunigerkonzentration als Parameter). Die so erhaltenen Werte (für zwei verschiedene Schwefelkonzentrationen und die verschiedenen Beschleunigerkonzentrationen) in Abhängigkeit vom Volumenbruch an Füllstoff sind in Abb. 2a und 2b dargestellt.



a) Bei Zimmertemperatur gemessen



b) Bei 120° C gemessen

Abb. 3a und 3b. Die Zerreißfestigkeit als Funktion der Füllstoff- und der Beschleunigerkonzentration

III. Hauptteil

1. Auswahl von Zustandsgebieten, die für die Messungen zweckmäßig erscheinen

a) Die Meßtemperatur

Es ist schon in der Einleitung gesagt worden, daß das Auftreten von energieelastischen Anteilen oft für die Abweichungen von der reinen Theorie gummielastischer Körper verantwortlich ist.

Welch starken Einfluß diese Dinge z. B. auf die Zerreißfestigkeit haben, geht aus der Abb. 3a und 3b hervor. In ihr ist die Zerreißfestigkeit (ZF) in Abhängigkeit von Ruß-(F_R)- und Beschleuniger-(F_{DM})-Konzentration dargestellt. Die Zerreißfestigkeit kann bei Zimmertemperatur bis zu zweieinhalbmal so hohe Werte annehmen wie bei 120° C (Tabelle 1).

Tabelle 1

F_{DM}	ZF [kg/cm²] $T = 20$ [° C]	$T = 120$ [° C]
0,6	208	90
0,9	240	108
1,5	248	120
2,4	248	100
3,6	216	80
4,8	192	70

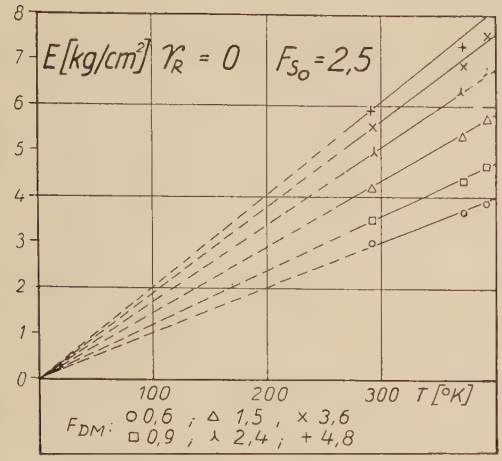
F_R = 50 Gewichtsteile Ruß auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.

Gleichzeitig geht aus Tabelle 1 hervor, daß ein großer Teil der energetischen Wechselwirkung bei der Hochtemperaturmessung zum Verschwinden gebracht werden kann (5).

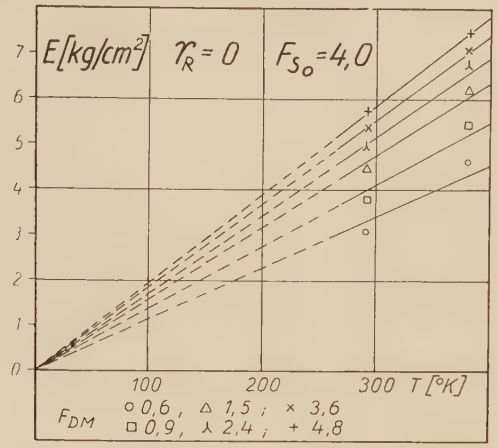
Da der Bruch der Proben durchweg bei Dehnungen größer 250% eintritt, so spielen Kristallisationserscheinungen sicher eine große Rolle. Dies gilt für das ungefüllte System ebenso wie auch für die rußgefüllten Proben (6).

Um den Einfluß energieelastischer Effekte auf den Dehnungsbereich unterhalb 250% Dehnung abschätzen zu können, betrachten wir die Abb. 4a und 4b, die Modulmessungen am füllstofffreien System bei einigen Temperaturen enthält.

Trotz verhältnismäßig großer Streuung läßt sich sagen, daß für die dargestellten Fälle die Theorie gummielastischer Körper Gültigkeit haben sollte, da die gegen T absolut gleich Null extrapolierten Geraden durch den Koordinatenanfangspunkt gehen. Es tritt jedoch eine starke Veränderung der Verhältnisse ein, wenn Füllstoff eingemischt wird. Die Spannungstemperaturkoeffizienten sinken ab (7) und erreichen (sogar bei kleinen Dehnungen und erhöhter Temperatur) negative Werte. Die Erscheinung der Inversion des Spannungstemperaturkoeffizienten mit steigender Füllstoffmenge kann nur energetische Gründe haben.



a)



b)

Abb. 4a und 4b. Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der absoluten Temperatur. Beschleunigerkonzentration als Parameter

Die Messungen bei hoher Temperatur (es wurde zwischen 80 und 150° C gemessen) schließen also den größten Teil von Kristallisations- und Vorordnungserscheinungen sowie einen Teil von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aus (5), ohne jedoch alle energieelastischen Effekte – besonders in Gegenwart von Füllstoff – zum Verschwinden bringen zu können.

b) Die Mischungsrezeptur

Um Nebeneffekte, z. B. durch Weichmacher, zu eliminieren, wurde eine auf die wesentlichsten Komponenten reduzierte Mischung als Modellrezeptur verwendet:

Naturkautschuk	100 g
HAF-Ruß	variabel
Zinkoxyd RS	3 g
Stearinsäure	2 g
Beschleuniger[1])	variabel
Schwefel	variabel

Als Vulkanisationsbedingungen wurden 134° C als Heiztemperatur und 80 min als Heizzeit ausgewählt.

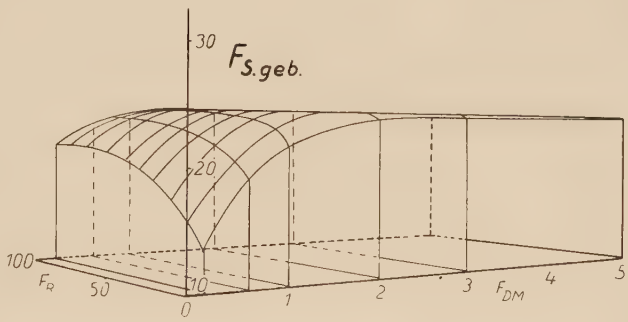
Um zu einem Überblick darüber zu gelangen, bei welchem Mischungsaufbau der Einfluß des Füllstoffs am wenigsten in seiner Meßbarkeit durch gleichzeitige Änderungen der Vulkanisationsreaktion beeinträchtigt wird, wurde die obige Grundrezeptur stufenweise verändert:

Die Rußkonzentration
Sie wurde von $F_R = 0$ bis $F_R = 100$ in folgenden Stufen vorgenommen:
0; 10; 20; 30; . . . . . 90; 100.

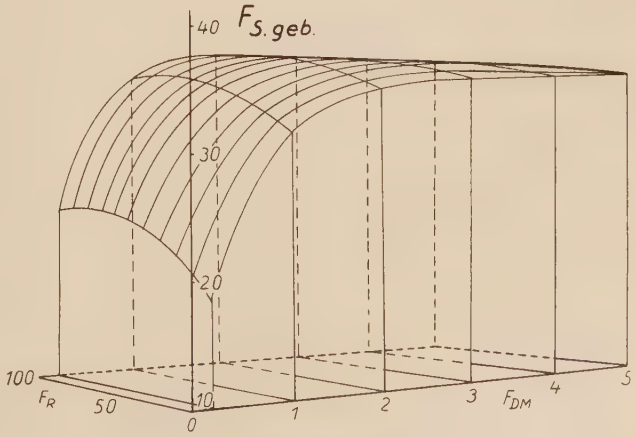
Die Beschleunigerkonzentration
Ihre Veränderung reichte von $F_{DM} = 0{,}1$ bis $F_{DM} = 4{,}8$ in den folgenden Schritten:
0,1; 0,3; 0,6; 0,9; 1,5; 2,4; 3,6; 4,8.

Die Schwefelkonzentration
Hier wurden zunächst nur die beiden Konzentrationen von $F_S = 2{,}5$ und $F_{S_0} = 4{,}0$ untersucht.

Die in der Rezepturaufstellung verwendeten Angaben der Konzentration an Füllstoff, Beschleuniger usw. sind dem technischen Sprachgebrauch entnommen.



a) $F_{S_0} = 2.5$



b) $F_{S_0} = 4{,}0$

Abb. 5a und 5b. Die Konzentration an gebundenem Schwefel über der Füllstoff-Beschleuniger-Konzentrationsebene

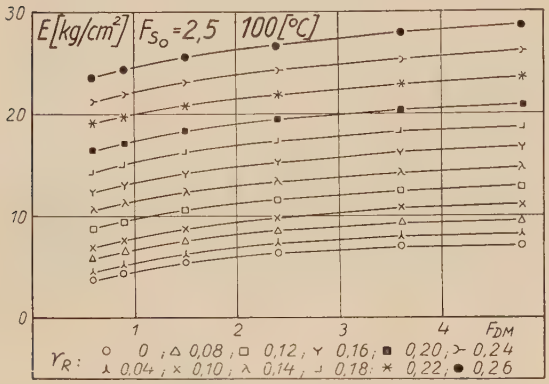
[1]) Als Beschleuniger wurde 2,2′-Bisbenzthiazolyldisulfid, im folgenden kurz als DM bezeichnet, verwendet.

Es bedeutet F_a die Menge zugemischten Stoffes a, ausgedrückt in Gramm, bezogen auf 100 Gramm Kautschuk. Da für die Anwendung der Theorien später noch das Konzentrationsmaß des Volumenbruchs (γ_R) Verwendung findet, sind in Tabelle 2 die beiden Maßsysteme für den Fall des Rußes einander gegenübergestellt. Jede Meßgröße (Zerreißfestigkeit, Elastizitätsmodul, Quellung, Dichte usw.) konnte also bei jeder der beiden Schwefelkonzentrationen in Form eines räumlichen Diagramms aufgetragen werden, in welchem stets die Meßgröße der Z-Achse, die Konzentrationen an Beschleuniger und Füllstoff der X- und Y-Achse zugeordnet wurden (siehe z. B. Abb. 3a und 3b).

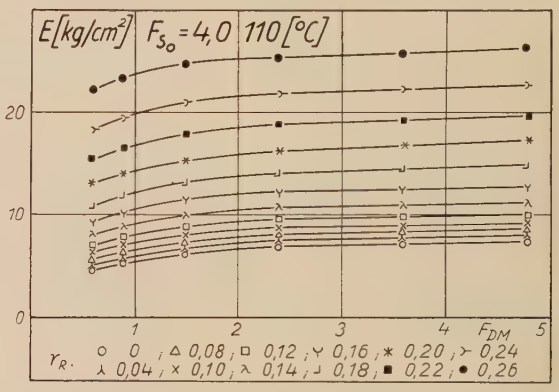
Eine der für uns wichtigsten Fragen bestand darin, festzustellen, innerhalb welchen Zustandsgebiets die Vernetzungsdichte unabhängig von der Rußkonzentration wird.

Bei kleinen Beschleunigerkonzentrationen nimmt die Menge gebundenen Schwefels mit der Konzentration an Ruß beträchtlich zu; und zwar bis fast an die Grenze der Ausgangskonzentration eingemischten Schwefels. Bei höherer Beschleunigerdosierung tritt diese Abhängigkeit immer stärker zurück und oberhalb $F_{DM} = 2{,}4$ verschwindet sie fast ganz. Betrachtet man den Verlauf des gebundenen Schwefels mit steigender Beschleunigerdosierung bei konstanter Rußkonzentration, so wird ebenfalls bei $F_{DM} = 2{,}4$ ein konstanter Grenzwert erreicht. Auch dieser Grenzwert erreicht fast den Wert der Ausgangskonzentration zugemischten Schwefels. (Es sei hier daran erinnert, daß diese Befunde zunächst nur für Naturkautschukvulkanisate Gültigkeit haben.)

Hieraus ergibt sich, daß die größte Wahrscheinlichkeit dafür, den Einfluß des Rußes



a) $F_{So} = 2{,}5$



b) $F_{So} = 4{,}0$

Abb. 6a und 6b. Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Beschleunigerkonzentration. Rußkonzentration als Parameter

Ein Hinweis darauf, innerhalb welchen Mischungsbereichs diese Unabhängigkeit vom Volumenbruch an Ruß besteht, kann Abb. 5a und 5b entnommen werden. In ihr ist in Form der genannten räumlichen Darstellung für $F_{So} = 2{,}5$ und $F_{So} = 4{,}0$ die Konzentration an gebundenem Schwefel[2]) ($F_{S\,geb}$) aufgetragen.

Tabelle 2

F_R	γ_R
5	0,0264
10	0,0515
15	0,0754
20	0,0980
25	0,1196
30	0,1401
35	0,1597
40	0,1785
45	0,1965
50	0,2140
55	0,2300
60	0,2460
65	0,2610
70	0,2756

[2]) Die Konzentrationen gebundenen Schwefels ist gleich der Konzentration eingemischten Schwefels vermindert um die Konzentration freien Schwefels. Die Bestimmung des freien Schwefels erfolgte nach der Sulfitmethode. Die Sulfitmethode erfaßt physikalisch im Vulkanisat gelösten Schwefel und evtl. vorhandenen Polysulfidschwefel.

auf ein gegenüber dem ungefüllten System unbeeinflußtes Netzwerk untersuchen zu können, im Bereich höherer Beschleunigerdosierung besteht. Dies gilt sowohl für das System mit $F_{So} = 2{,}5$ als auch für jenes mit $F_{So} = 4{,}0$.

Obwohl also die Gesamtmenge im Vulkanisat gebundenen Schwefels in den genannten Mischungsbereichen von der Rußmenge unabhängig wird, so kann doch nichts über die Verteilung des gebundenen Schwefels in den Proben gesagt werden.

Um Anhaltspunkte in dieser Richtung zu bekommen, betrachten wir die Abb. 6a und 6b. In ihnen ist der Elastizitätsmodul gegen die Beschleunigerkonzentration aufgetragen worden. Rußkonzentration als Parameter. Wiederum – wie im Falle des gebundenen Schwefels – wird der Elastizitätsmodul für jeden Füllungsgrad bei hohen Beschleunigerkonzentrationen nahezu konstant. Geht man jedoch bei hohen Beschleunigerkonzentrationen von niedrigen zu höheren Füllungsgraden über, so steigt der Elastizitätsmodul stark an. Dieser Befund legt den Verdacht nahe, daß trotz gleicher Gesamtkonzentration gebundenen Schwefels mit steigender Menge Füllstoff die Verteilung des Schwefels im Vulkanisat sich ändert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Einfluß des Rußes auf die Vulkani-

sationsreaktionen bei hohen Beschleunigerkonzentrationen am geringsten sein wird, daß sein Einfluß auf die Verteilung des gebundenen Schwefels jedoch nicht vollständig unterdrückt werden kann[3]).

2. Theoretische Vorstellungen und ihre Prüfungen

a) Die Wirkungssphäre des Füllstoffs

Jede Wirkung physikalischer oder chemischer Natur einer Füllstoffpartikel auf ihre Umgebung(Kautschuk/Vulkanisationsmittelsystem) wird an der Teilchenoberfläche einen Maximalwert haben und nach außen (vom Teilchenzentrum aus entlang eines Radius gesehen) abnehmen. Es wird sich eine Zone um das Füllstoffkorn bilden, innerhalb derer der physikalische oder chemische Zustand des vulkanisierten Systems gegenüber der weiter außen liegenden Matrix verändert ist (9). Wir wollen für diese Zone das Wort „Hülle" verwenden. Zwei Modellvorstellungen sollen näher betrachtet werden:

Modell 1: Die Wirkung des Teilchens führt zu einer Hülle, deren Eigenschaften sich zwar graduell von der Vulkanisatmatrix unterscheiden, aber nicht zu einem energetisch oder geometrisch scharf abgegrenzten Bereich führen.

Modell 2: Die Wirkung des Teilchens führt zu einer Hülle, deren Energieinhalt wesentlich tiefer liegt als der Energieinhalt der umgebenden Matrix. In diesem Falle darf mit einer verhältnismäßig scharfen Grenze eines neuen Teilchens: Füllstoffkorn + Hülle gerechnet werden.

[3]) Es wird daran gearbeitet, nach einer neueren Methode nach *W. Kuhn* die Netzmaschengrößen gesondert zu bestimmen, um später den Verlauf des Elastizitätsmoduls bei konstanter Netzmaschengröße noch einmal diskutieren zu können.

Weiter wird das Quellverhalten gefüllter Vulkanisate im Lichte der hier dargelegten Vorstellungen geprüft.

In beiden Fällen wird sich eine Veränderung des gesamten Elastizitätsmoduls ergeben müssen; und zwar wird der Modul steigen, sofern das außerhalb der Hülle liegende Vulkanisatnetzwerk durch den Füllstoffzusatz nicht erweitert wird.

Es ist bereits oben gesagt worden, daß die Konzentration gebundenen Schwefels mit der Konzentration zugesetzten Füllstoffrußes anwächst. Die Vermutung drängt sich auf, daß in der Nähe des Rußkornes der Schwefel am Aufbau eines engeren Netzwerks beteiligt ist.

Für die beiden oben zur Diskussion gestellten Modelle stehen theoretische Ansätze zur Verfügung.

b) Der mittlere Elastizitätsmodul ($\bar{E}$) eines inhomogen vernetzten Systems

Ein räumliches Netzwerk, dessen Maschengrößenverteilung ein Maximum besitzt, soll

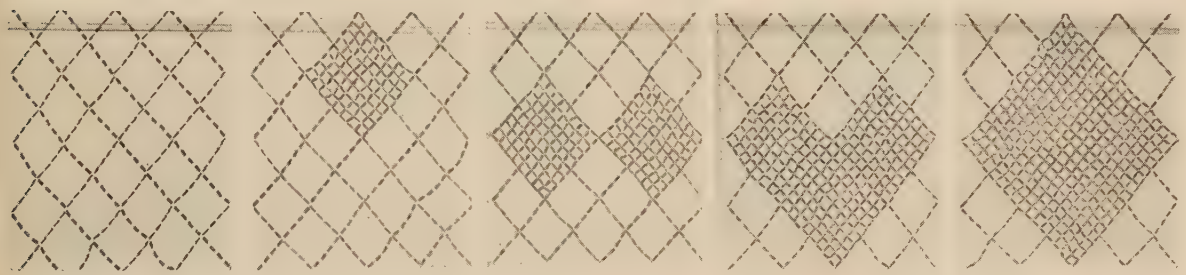


Abb. 7_1 bis 7_5. Zweidimensionales Federmodell für zwei verschiedene Maschengrößenkombinationen. (1. Kombination: Maschen mit 4 Federn Kantenlänge kombiniert mit solchen von 1 Feder Kantenlänge [4/1].) 2. Kombination: [2/1]

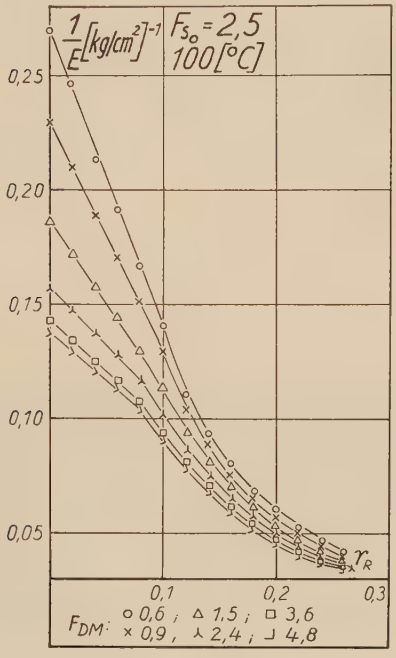
als homogen vernetzt bezeichnet werden. Sind innerhalb des homogenen Systems einzelne Bezirke enger vernetzt, so daß die Verteilungsfunktion zwei oder mehr Maxima besitzt, heiße das System inhomogen vernetzt. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 7_1 bis 7_5 ein zweidimensionales Federmodell mit verschiedenen Flächenanteilen enger Vernetzung. Wir beschränken uns bei der weiteren Betrachtung auf die Vorstellung eines inhomogenen Netzwerkes mit zwei Häufungsstellen der Maschengrößenverteilung. Jedem der beiden, in sich homogen gedachten Gebiete sei ein Elastizitätsmodul E_1 und E_2 sowie ein Volumenanteil γ_1 und γ_2 zugeordnet. (Das weitmaschige Gebiet möge den Index 1, das engmaschige Gebiet den Index 2 haben.) Unter diesen Umständen ist der experimentell erfaßte Modul ein Mittelwert ($\bar{E}$).

Mit den getroffenen Vereinbarungen ergibt sich dieser Mittelwert nach *Kuhn* und *Peterli* aus der Vorstellung von in Serie geschalteten

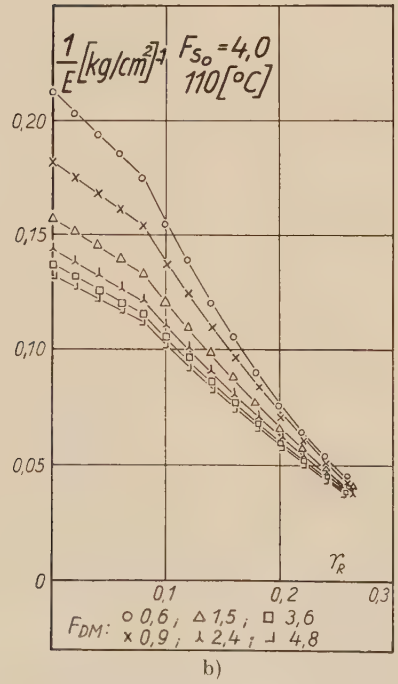
Federn (10):

$$\bar{E} = \frac{E_1 E_2}{E_1 \gamma_2 + E_2 \gamma_1} . \qquad [1.0]$$

Da die Beziehung [1.0] auf Grund von Federn abgeleitet ist, die das *Hooke*sche Gesetz befolgen, so ist ihre Gültigkeit bei Kautschukvulkanisaten auf kleine Dehnungen beschränkt. Wenden wir diese Auffassung auf das rußgefüllte System an, so muß darüber hinaus auch deswegen die Bedingung kleiner Dehnungen gestellt werden, weil sich innerhalb der engmaschigen Bezirke das Füllstoffkorn befindet, dessen physikalischer Einfluß bei großen Dehnungen selbstverständlich nicht mehr zu vernachlässigen ist.



a)



b)

Abb. 8a und 8b. Prüfung von 1.3. Erklärung siehe Text

Da jedes Füllstoffteilchen im Mittel dasselbe Hüllenvolumen einbringt (das kann nur bis zu Füllstoffkonzentrationen gelten, bei denen sich die Hüllen durchdringen), so setzen wir:

$$\gamma_2 = C \cdot \gamma_R . \qquad [1.1]$$

Darin bedeuten γ_R den Volumenbruch an Füllstoffruß; γ_2 ist der Volumenbruch der umhüllten Füllstoffpartikeln[4]). C stellt also das Volumenverhältnis zwischen umhüllter und nicht umhüllter Rußpartikel dar.

γ_1, der Volumenbruch an weitmaschig vernetzten Bezirken, wird mit [1.1] zu

$$\gamma_1 = 1 - C\gamma_R \qquad [1.2]$$

in der Darstellung: $1/\bar{E}$ gegen γ_R und durch Einführen von [1.1] und [1.2] in [1.0] ergibt sich:

$$\frac{1}{\bar{E}} = \gamma_R \left(\frac{C}{E_2} - \frac{C}{E_1} \right) + \frac{1}{E_1} . \qquad [1.3]$$

Unterstellt man, daß E_1 nicht von γ_R abhängt, so kann man diese Größe an der Stelle $\gamma_R = 0$ entnehmen. Um die beiden Konstanten C und E_2 zu ermitteln, benutzt

Tabelle 3

	$F_{So} = 2{,}5$; 100 [° C]					
	Modell 1			Modell 2		
F_{DM}	E_1[kg/cm²]	E_2[kg/cm²]	d[Å]	C	C (Ordinatenabschnitt)	d[Å]
0,6	3,70	10,18	285	7,65	4,53	239
0,9	4,35	11,58	278	7,11	4,13	232
1,5	5,35	12,44	273	6,79	3,72	224
2,4	6,30	14,85	263	6,06	3,20	213
3,6	6'95	17 16	251	5 22	3,10	211
4,8	7,20	16,49	253	5,37	3,10	211
	$F_{So} = 4{,}0$; 110 [° C]					
	Modell 1				Modell 2	
0,6	4,70	23,98	200	2,61	1,80	176
0,9	5,50	22,48	200	2,66	1,67	171
1,5	6,30	21,99	200	2,67	1,65	171
2,4	6,90	22,41	200	2,66	1,55	167
3,6	7,20	20,66	207	2,96	1,55	167
4,8	7,40	19,50	214	3,23	1,55	167

[4]) Man unterstellt damit, daß sich das Gesamtvolumen des ungefüllten Teilchens einschließlich des Rußkorns wie ein eng vernetzter Bezirk mit dem Modul E_2 verhält.

man zwei Versuchsreihen mit benachbarten Beschleunigerkonzentrationen. Abb. 8a und 8b zeigt die Auftragung nach [1.3] für die in Abb. 2a und 2b angegebenen experimentellen Elastizitätsmoduli. Es ergeben sich für alle Mischungen bis zu 10 Volumenprozent einwandfreie Geraden, während für höhere Füllstoffkonzentrationen systematische Abweichungen auftreten. Die aus den Anfangsgeraden gewonnenen Werte für die konstanten C und E_2 sind in Tab. 3 aufgeführt.

c) Die Spannungsperturbation an der Oberfläche fester Teilchen

In einer Flüssigkeit suspendierte Teilchen kolloidaler Größe erhöhen die für die Flüssigkeit allein gemessene Viskosität. Die Erscheinung beruht auf einer Perturbation der Strömung und damit auf einem Anstieg der dissipierten Energie. Die mathematische Analyse dieses Effekts wurde von *Einstein* (11) durchgeführt. Von der gleichen Grundlage her kann ein Ansatz für den Anstieg des Elastizitätsmoduls mit der Volumenkonzentration an Füllstoffteilchen (γ_T) abgeleitet werden. Die Anwendung dieser Vorstellung auf Füllstoff-Kautschuk-Vulkanisate ist unter anderen von *Rehner* (12) und von *Guth* (9) versucht worden. Der von den genannten Autoren abgeleitete Ausdruck lautet:

$$E = E_0 [1 + 2{,}5\,\gamma_T + 14{,}1\,\gamma_T^2]\,. \qquad [2.0]$$

E_0 ist der Modul des ungefüllten Systems. Der in γ_T lineare Term bezieht sich auf den Volumenanteil isoliert liegender Teilchen, der quadratische Term auf Teilchen, die paarweise in Wechselwirkung stehen. Die Gleichung gilt für homo- und für polydisperse Systeme, da in γ_T der Teilchenradius explizit nicht enthalten ist. γ_T stellt also den Volumenanteil an umhüllten Teilchen dar.

Die Koeffizienten α und β hängen von der Teilchenform ab. Liegen Kugeln vor, so sind ihnen die Werte 2,5 und 14,1 zuzuordnen.

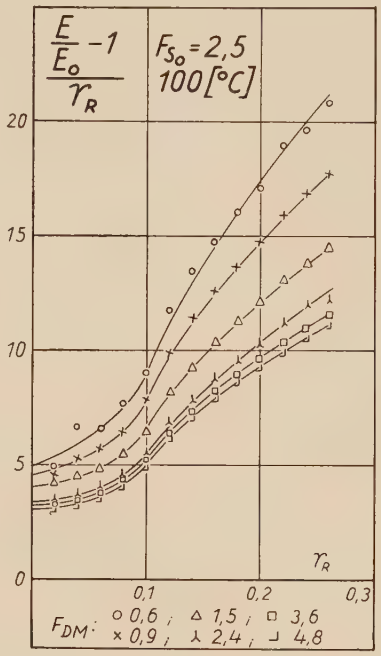
Die Anwendung von [2.0] auf die von uns gemessenen Systeme zeigt die Abb. 9a und 9b. Der Verlauf des Elastizitätsmoduls mit dem Volumenbruch an Füllstoff läßt sich für unsere Systeme mit [2.0], mit der Annahme nichtumhüllter Rußteilchen, nicht wiedergeben. So ist der sich aus dem Modell umhüllter Rußteilchen ergebende Ansatz für den Volumenbruch an Teilchen nicht $\gamma_T = \gamma_R$, sondern

$$\gamma_T = C \cdot \gamma_R\,. \qquad [2.1]$$

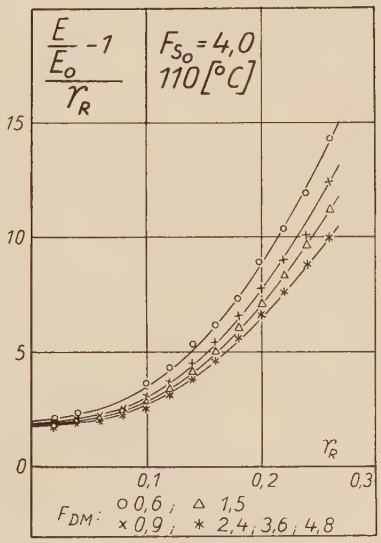
Schließlich kann der Gültigkeitsbereich (siehe oben) dieser Beziehung erst oberhalb einer mischungsabhängigen Mindestkonzentration γ_{R_0}, bis zu der [1.3] zutrifft, beginnen. [2.0] ist also in folgender Form zu schreiben:

$$E = E'_0[1 + 2{,}5\,C(\gamma_R - \gamma_{R_0}) + 14{,}1\,C^2(\gamma_R - \gamma_{R_0})^2]\,. \qquad [2.2]$$

Darin ist E_0' an der Stelle $\gamma_R = \gamma_{R_0}$ zu nehmen. Abb. 10a und 10b stellt die Prüfung von [2.2] an Hand des vorgelegten Experimentalmaterials dar. Für die beiden Schwefel- und alle Beschleunigerkonzentrationen er-



a)



b)

Abb. 9a und 9b. Prüfung von 2.0. Erklärung siehe Text

gibt sich die geforderte Proportionalität zwischen

$$\frac{\frac{E}{E_0'} - 1}{(\gamma_R - \gamma_{R_0})}$$

und

$$(\gamma_R - \gamma_{R_0}) .$$

IV. Ergebnisse

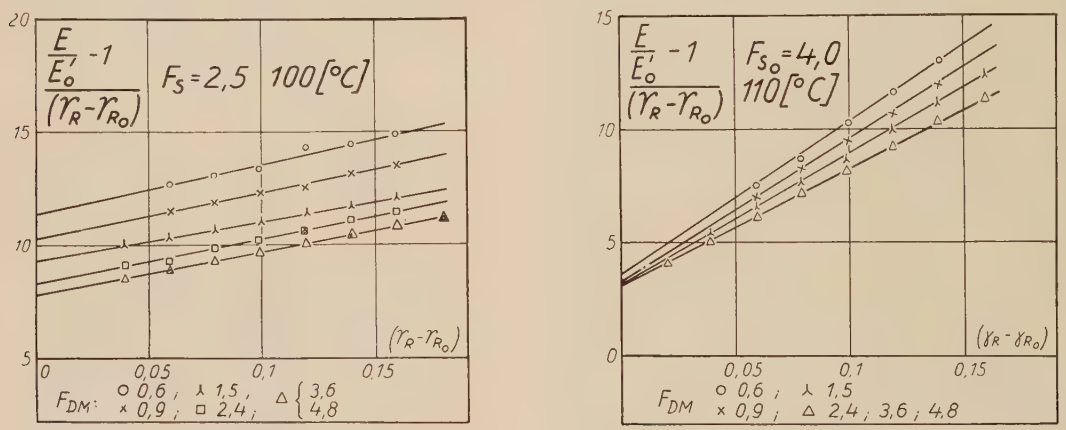
Die Prüfung der oben gegebenen Modellvorstellungen soll in der Art vorgenommen werden, daß zunächst aus den Experimentalwerten in geeigneter Auftragung die in [1.3] und [2.2] enthaltenen Konstanten C und E_2 ermittelt werden. Anschließend wird dann mit diesen Konstanten und mit Hilfe der genannten Gleichungen der Verlauf des Elastizitätsmoduls mit der Füllstoffkonzentration errechnet und mit den Experimenten verglichen.

Die Abb. 8a und 8b sowie 10a und 10b enthalten die sinngemäßen Auftragungen der gemessenen Moduli nach [1.3] bzw. [2.2]. Verschiebungen (Abnahme der Hüllendicke, Zunahme der Vernetzungsdichte) als die Erhöhung der DM-Konzentration. Die in der Tabelle mit aufgeführte Größe d [Å] bedeutet den Radius der umhüllten Partikel. Der Teilchenradius des verwendeten Rußes beträgt 144,5 [Å].

Die Abb. 10a und 10b bedarf der besonderen Betrachtung. Die nach [2.2] verlangte Proportionalität zwischen

$$\frac{\frac{E}{E_0'} - 1}{(\gamma_R - \gamma_{R_0})}$$

und $(\gamma_R - \gamma_{R_0})$ ist gegeben. Aus diesen Geraden soll sich C sowohl aus den Ordinatenabschnitten als auch aus den Steigungen ermitteln lassen. Während sich nach Abb. 10b, $F_{S0} = 4{,}0$, in der Tat aus Ordinatenabschnitt und Steigung in etwa das gleiche Volumenverhältnis von umhülltem zu nicht umhülltem Korn ergibt, ist dies für das System



a) b)

Abb. 10a und 10b. Die Auftragung nach der modifizierten Gleichung [2.0] auf Grund von Modell 2. Siehe Text

Die geforderten Geraden ergeben sich im Hinblick auf Modell 1 nur in dem Rußkonzentrationsbereich von $\gamma_R = 0$ bis zu etwa $\gamma_R = 0{,}1$, im Hinblick auf Modell 2 nur oberhalb $\gamma_R = 0{,}1$.

Die Werte für C und E_2, die sich nach beiden Vorstellungen ergeben, sind in Tab. 3 enthalten. Es zeigt sich, daß das Volumenverhältnis des umhüllten zum nichtumhüllten Rußteilchen nach beiden Modellen mit steigender Beschleunigerdosierung und steigender Schwefelmenge abnimmt. Ebenfalls mit steigender Beschleuniger- und Schwefelkonzentration nimmt die Vernetzungsdichte der Hüllen zu. Die Erhöhung der Schwefelkonzentration ergibt wesentlich stärkere mit $F_{S0} = 2{,}5$ nicht mehr der Fall. Während die aus den Ordinatenabschnitten in 10a entnommenen C-Werte (in Tab. 3 aufgeführt) noch mit denjenigen nach Modell 1 ermittelten vergleichbar sind, gilt dies nicht für die aus den Steigungen gewonnenen Konstanten. Vielleicht sind die Hüllen zu weich und damit die im [2.2] enthaltene Bedingung eines großen Elastizitätsmoduls der dissipierenden Teilchen gegenüber dem umgebenden Kontinuum nicht mehr erfüllt.

Unter Benutzung der Konstanten in Tab. 3 und unter Benutzung der Gl. [1.3] bzw. [2.2] ist der Verlauf des Elastizitätsmoduls mit dem Volumenbruch an Ruß für vier hinsichtlich der Mischungsrezeptur ex-

trem gewählte Systeme berechnet worden. (Abb. 11a und 11b sowie 12a und 12b).

Die Übereinstimmung der auf Grund der beiden Modelle errechneten Kurven mit den Experimentalwerten ist für den Fall $F_{So} = 4{,}0$ befriedigend. Besonders gut läßt sich das System mit $F_{So} = 4{,}0$ und $F_{DM} = 4{,}8$ mit den gegebenen Vorstellungen in Übereinstimmung bringen (Abb. 12b), während bereits die Versuche mit $F_{So} = 4{,}0$ aber

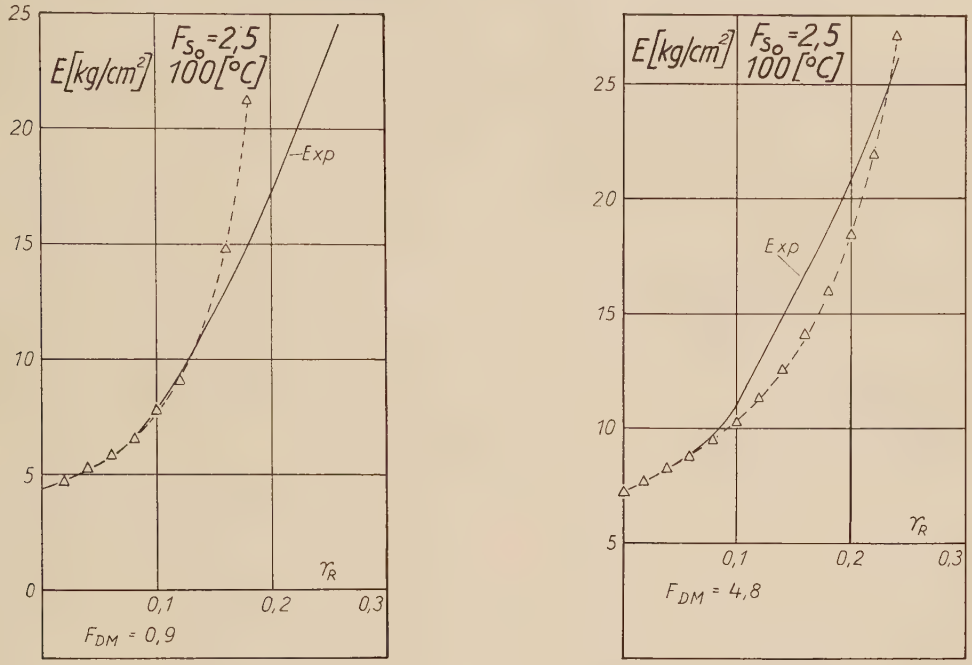


Abb. 11a und 11b. Experimentelle Modulwerte, ausgezogene Kurve; und nach [1.3] errechnet, gestrichelte Kurve

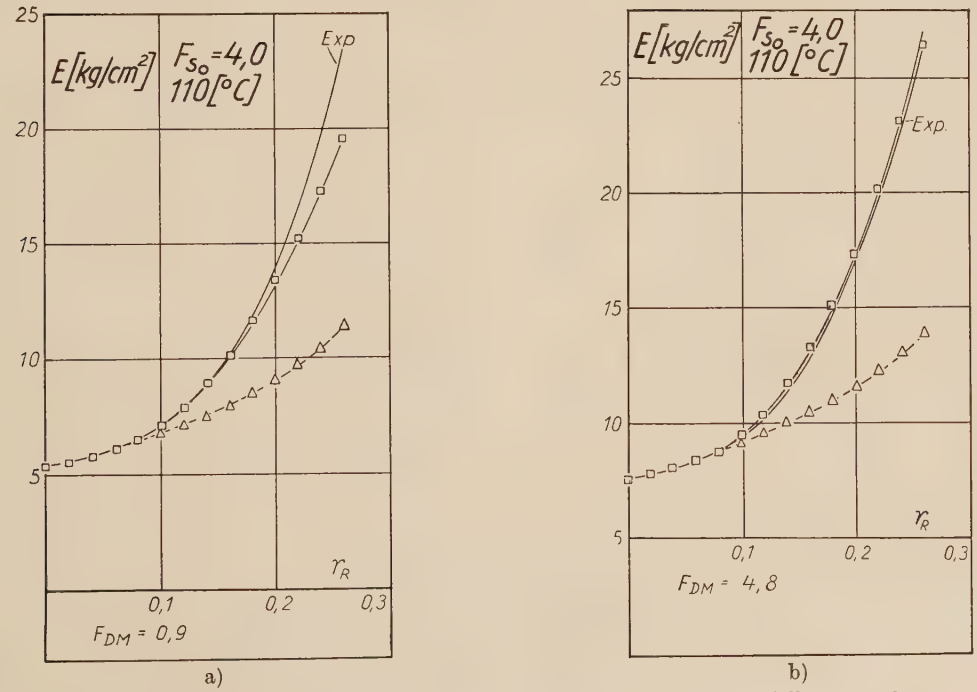


Abb. 12a und 12b. Experimentelle Modulwerte, ausgezogene Kurve; nach Modell 1 errechnet, gestrichelte Kurve, nach Modell 2, ausgezogene Kurve mit Markierungen

F_{DM} = 0,9 bei höheren Rußkonzentrationen Abweichungen zeigen. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die Bedingung eines von der Rußkonzentration unabhängigen Moduls E_1 (weitmaschige Bezirke) nicht voll gegeben ist. Die Proben, die mit F_{So} = 2,5 vulkanisiert wurden, lassen sich wesentlich schlechter durch Modell 1 erklären als die Systeme mit F_{So} = 4,0. Auf die Eintragung der nach Modell 2 sich ergebenden Werte wurde verzichtet, da hier die Vorstellung der Spannungsperturbation an diskreten Teilchen: Rußkorn + Hülle nicht mehr zuzutreffen scheint.

Wieder ist die Übereinstimmung zwischen Modell 1 und den Experimentalwerten bei der höheren Beschleunigerdosierung deutlich besser als bei geringer *DM*-Konzentration.

Etwas schematisierend kann man das folgende sagen:

Für die Vulkanisate mit F_{So} = 2,5 lassen sich die Verhältnisse durch Modell 1: weiche, damit verformbare, weit nach außen reichende Hüllen beschreiben. Die technischen Rußvulkanisate mit F_{So} = 2,5 und F_{DM} = 0,6 fügen sich in dieses Bild ein.

Für jene Vulkanisate mit F_{So} = 4,0 geht der Gültigkeitsbereich des ersten Modells bis etwa 10 Volumenprozent eingemischten Füllstoffrußes, während darüberhinaus Modell 2, das harte kugelförmige Teilchen voraussetzt und die Vorstellung einer Spannungsperturbation enthält, die Dinge besser darstellt.

Das aus den gegebenen Tatsachen zu folgernde Bild stellt sich etwa so dar: Die Rußteilchen bauen einen physikalisch oder chemisch veränderten Bereich in ihrer Nähe auf. Der Grad der Veränderung nimmt von der Oberfläche des Teilchens nach außen hin ab. Diese veränderten Bezirke mögen durch den Begriff „Hülle" bezeichnet werden. Ihre Eigenschaften werden durch die Vulkanisationssysteme mit bestimmt. Von den außerhalb der Hüllen liegenden Bezirken unterscheiden sich die Hüllen wahrscheinlich durch ihre Vernetzungsdichte.

Je größer die Vernetzungsdichte der äußeren Matrix wird, um so weniger tritt der Einfluß der Rußpartikeln auf ihre fernere Umgebung in Erscheinung. Die Hüllendicke nimmt scheinbar ab.

Aber auch bei extrem hohen äußeren Vernetzungsdichten verbleibt eine Hülle, nun ziemlich geringer Dicke; diese Hülle scheint einen tieferen Energieinhalt und damit eine verhältnismäßig definierte geometrische Grenze gegenüber der Umgebung zu besitzen. Wahrscheinlich besteht dieser „harte Kern" in den Hüllen bei jedem Mischungsaufbau; er tritt aber bei den hier vorliegenden Moduluntersuchungen bei hoher Beschleunigung und hoher Schwefelkonzentration stärker hervor.

Zusammenfassung

Der Elastizitätsmodul rußgefüllter Vulkanisate steigt mit dem Volumenanteil an Füllstoff an. Jeder Erklärungsversuch dieses Effektes geht davon aus, daß die Füllstoffkonzentration erhöht werden kann, ohne die Vernetzungsdichte des Vulkanisates zu verändern. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen nicht gegeben. Es gibt jedoch hinsichtlich des Mischungsaufbaues Gebiete, innerhalb derer der Einfluß des Füllstoffs auf die Vernetzungsreaktionen klein ist.

Nachdem solche Gebiete gefunden waren, wurde die Deutung des Elastizitätsmoduls in seiner Abhängigkeit vom Volumenbruch an Füllstoff auf Grund der folgenden beiden Modellvorstellungen versucht:

Modell 1. Der Füllstoff ist von weichen verformbaren und von der Teilchenoberfläche weit nach außen reichenden Hüllen umgeben, deren Vernetzungsdichte höher ist als in den außerhalb der Hüllen liegenden Bezirken.

Modell 2. Der Füllstoff ist von härteren Hüllen umgeben, deren Energieinhalt wesentlich tiefer liegt als der der Umgebung, und die damit eine verhältnismäßig scharfe geometrische Grenze besitzen.

Die für diese Vorstellungen zur Verfügung stehenden theoretischen Ansätze sind für Modell 1 aus der Theorie inhomogener Netzwerke nach *W. Kuhn* entnommen worden, für Modell 2 aus der Theorie der Spannungsperturbation nach *Einstein, Rehner, Smoluchowski* und *Guth*. Die Vulkanisationssysteme, die 2,5 g Schwefel auf 100 g Naturkautschuk enthalten, werden besser durch Modell 1, jene Systeme, die 4,0 g Schwefel enthalten, besser durch Modell 2 beschrieben. Die in der technisch üblichen Weise vulkanisierten Systeme passen sich Modell 1 an.

Schrifttum

1) Monographische Darstellung der Theorie gummielastischer Körper: *L. R. G. Treloar*, The Physics of Rubber Elasticity (Oxford 1958).

2) *Engelter, Ad.* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **157**, 89–111 (1958); *Ad. Engelter*, Verh. Kolloid-Ges. **18**, 179–182 (Darmstadt 1958); *F. H. Müller*, Kautschuk u. Gummi **12**, 55 (1959).

3) *Hauk, W.* und *W. Neumann*, Z. physik. Chem. (A) **182**, 285 (1938).

4) *Müller, F. H.* und *W. Dick*, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden (12.–17. 10. 1959) I C 3; ausführlich Kolloid-Z. **172**, 1–18 (1960). In dieser Arbeit wird hingewiesen auf: *A. Eucken*, Lehrbuch der chem. Physik, 2. Auflage, Bd. II/2, S. 824–825 und S. 905 (Leipzig 1949).

5) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149–189 (1953); *A. S. Kuzminskii* und *L. V. Borkova*, Rubber Chem. Technol. **32**, 195–207 (1959).

6) *Field, J. E.*, J. Appl. Physics **12**, 23–24 (1941).

7) *Zapp* und *E. Guth*, Ind. Eng. Chem. **43**, 430 (1951).

8) Unveröffentlichte eigene Messungen.

9) *Guth, E.*, J. Appl. Physics **16**, 20–25 (1945). Dort wird auf die Möglichkeit der „Teilchensolvatation" hingewiesen.

10) *Peterli, E.*, Dissertation, S. 43 (Basel 1957).

11) *Einstein, A.*, Ann. Physik **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

12) *Rehner, J.*, J. Appl. Physics **14**, 638 (1943).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen-Technischen Hochschule Aachen

Kristallisieren und Schmelzen von verschiedenen Hochpolymeren nach röntgenographischen Messungen

Von H. G. Kilian)*

Mit 11 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 19. Dezember 1960)

A. Polymermoleküle

besitzen den einheitlichen Strukturzug, daß sie aus einer Vielzahl monomerer „Einheiten" zusammengesetzt sind. Der chemische Bau des Makromoleküls kann sehr verschieden sein, je nachdem wie gleiche oder verschiedene Einheiten zu einem linearen oder zu einem verzweigten Molekül zusammentreten. Infolge der freien Drehbarkeit um die C–C-Bindungen in der Kette kann das Makromolekül räumlich die verschiedensten Konfigurationen einnehmen. Trotz dieser zahlreichen Konfigurationsmöglichkeiten eines einzelnen Polymermoleküls können viele Polymere kristallisieren. Die Moleküle müssen nur sterisch genügend regelmäßig aufgebaut sein, und es dürfen keine besonderen kinetischen Hemmungen vorliegen (1). Die Kristallisation läuft allerdings nur unvollständig ab. Es bestehen infolgedessen nebeneinander kristallisierte und „amorphe" Bereiche. Es hängt oft empfindlich von der thermischen Vorgeschichte ab, welcher Anteil der Probe kristallisieren kann. Hierdurch werden außerdem die Größe und der Störungsgrad der Kristalle bestimmt. Im folgenden sollen an Hand von Röntgenmessungen Strukturunterschiede von unter thermisch verschiedenen Bedingungen kristallisierten Polymeren diskutiert werden. Hierbei wird man zwangsläufig auf das Problem des Schmelzens von Polymeren geführt. Es soll gezeigt werden, daß die mittlere „Kristallitgröße" und deren statistische Verteilung das Schmelzen in einem Temperaturintervall, wie man es i. a. bei Hochpolymeren findet, sehr gut charakterisieren können.

B. Versuchsanordnungen

Die Untersuchungen im Weitwinkelbereich wurden an einer Röntgen-Goniometerapparatur (Müller-Mikro 111/Philips-Goniometer) mit Cu-K_α-Strahlung ausgeführt. Das von der Probe abgebeugte Röntgenstrahlbündel wurde mit einem *Johannson*-Monochromator vor dem Eintritt in das Zählrohr monochromatisiert (2, 3). Im Kleinwinkelbereich haben wir eine *Kiessig*-Kammer benutzt, die eine Auflösung bis zu etwa 220 Å gestattete. Hier wurde die Cu-K_α-Strahlung vor dem Eintritt in die Kammer mittels eines Lithiumfluorid-Flachkristalls monochromatisiert.

C. Einige Meßgrößen

Der Massenanteil der Probe, der kristallisiert ist, wird aus dem Weitwinkeldiagramm nach Gleichung [1] ermittelt. Hiernach ist der „Kristallisationsgrad α" wie folgt definiert (siehe auch Abb. 1):

$$\alpha \equiv \frac{1}{\bar{I}} \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_c(\vartheta)\, d\vartheta; \quad \bar{I} = \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(\vartheta)\, d\vartheta \qquad [1]$$

ϑ = Beugungswinkel

$\bar{I}$ = Gesamtintensität des Streudiagramms im Winkelbereich $2\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta_2$

$I_c(\vartheta)$ = Intensität im Kristallspektrum beim Beugungswinkel 2ϑ (in Abb. 1 schraffiert)

$I(\vartheta)$ = Gesamtintensität des Spektrums beim Beugungswinkel 2ϑ.

Die Intensitäten sind mit dem Polarisationsfaktor korrigiert (4, 5).

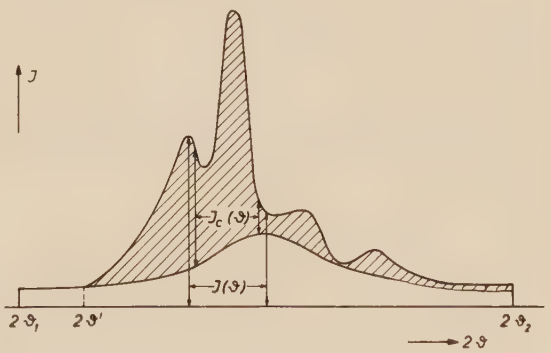


Abb. 1. Schema des Röntgenbeugungsbildes eines partiell kristallisierten Hochpolymeren mit der Auftrennung in die beiden Teilspektren, „Kristallspektrum" (schraffiert) und „Flüssigkeitsspektrum" („amorpher Buckel"). $2\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta_2$ = untersuchter Winkelbereich, für den unabhängig vom Kristallisationsgrad α die integrale Intensität konstant sein soll. $I_c(\vartheta)$, $I(\vartheta)$ = Intensitäten des Kristall- bzw. des Gesamtspektrums beim Beugungswinkel $2\vartheta \cdot 2\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta'$ = Winkelbereich, in dem *nur* das Flüssigkeitsspektrum auftritt

*) Jetzige Adresse: Institut für Polymere, Universität Marburg/L.

Dieser Kristallisationsgrad α gibt den Massenanteil an, der kristallisiert ist, und ist näherungsweise identisch dem aus Dichtemessungen gewonnenen Kristallisationsgrad α_ϱ (6)

$$\alpha_\varrho = \frac{\varrho_c}{\varrho} \frac{\varrho_a - \varrho}{\varrho_a - \varrho_c} \qquad [2]$$

ϱ_a = Dichte des „Amorphen"
ϱ_c = Röntgendichte der Kristalle
ϱ = Dichte der Probe.

wie nachstehend gezeigt werden soll.

Nach *Hosemann* (7) ist die integrale Intensität des Beugungsspektrums der Zahl N der Streuelemente proportional.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{I}(p)\, dp = N \pi a\,. \qquad [3]$$

$$p = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\vartheta$$

a = mittlerer Abstand der Streuelemente
λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Es ergibt sich für α infolgedessen

$$\alpha = \frac{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_c(\vartheta)\, d\vartheta}{\bar{I}(\vartheta)} = \frac{\varrho_c}{\varrho} \frac{V_c}{V}\,^{1})\,. \qquad [4]$$

Es wird ein *heterogenes Zweiphasensystem* vorausgesetzt, dessen Gesamtvolumen V sich additiv aus dem Volumen V_a der amorphen Anteile und dem Volumen V_c der Kristalle zusammensetzt.

$$V = V_c + V_a\,.^{2}) \qquad [5]$$

Außerdem gilt dann

$$m = m_a + m_c = \varrho_a V_a + \varrho_c V_c = \varrho V\,^{2})\,. \qquad [6]$$

Aus Gleichung [5] und [6] folgt durch Umformung

$$\varrho_c \frac{V_c}{V} + \varrho_a \left(1 - \frac{V_c}{V}\right) = \varrho \qquad [7]$$

und aus [7] und Gleichung [4]

$$\alpha \frac{1}{\varrho_c} + (1-\alpha)\frac{1}{\varrho_a} = \frac{1}{\varrho}\,. \qquad [8]$$

Auflösung der Gleichung [8] nach dem Kristallisationsgrad α ergibt wieder Gleichung [2]

$$\alpha = \frac{\varrho_c}{\varrho} \frac{\varrho_a - \varrho}{\varrho_a - \varrho_c} = \alpha_\varrho\,. \qquad [9]$$

Die beiden Kristallisationsgrade α und α_ϱ sind also identisch. Wie sind nun die Abweichungen der in der Literatur angegebenen Kristallisationsgrade zu verstehen, die aus den beiden Meßverfahren gewonnen wurden (4–6)? Bei der Bestimmung des röntgenographischen Kristallisationsgrades ist es problematisch, wie das amorphe Teilspektrum abgetrennt wird (Abb. 1 unschraffiert). Die Wärmebewegung der Streuelemente in den Kristallen führt zu einem diffusen Halo (9). Dieser überlagert sich dem Flüssigkeitsspektrum der amorphen Anteile und kann infolgedessen bewirken, daß *zu kleine* Kristallisationsgrade ermittelt werden, indem die thermische Streukomponente der Kristalle dem Flüssigkeitsspektrum zugeschlagen wird. Dieser Fehler ist besonders mit zunehmender Annäherung an die Schmelztemperatur der Kristalle zu diskutieren.

Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades α wird nach *Kilian* (4, 5) der amorphe Buckel der Kurvenform und der Lage des Maximums der Intensität nach in das Streudiagramm einkonstruiert. Dies ist exakt möglich, wenn bei kleinen Beugungswinkeln 2ϑ *nur das amorphe Teilspektrum* auftritt (siehe Abb. 1)[3]). Wenn in diesem Winkelbereich diffuse, in den *Kristallen* thermisch erzeugte Streustrahlung fällt, wird der amorphe Buckel bei dem oben geschilderten Verfahren *zu groß* eingezeichnet, und es resultieren zu kleine Kristallisationsgrade α. In einzelnen Fällen (4, 5) konnten Dichtemessungen mit Gleichung [8] – also mit dem röntgenographischen Kristallisationsgrad α – in guter Näherung beschrieben werden. Hierbei wurde ϱ_c als Funktion der Temperatur aus Röntgenmessungen ermittelt, ϱ_a wurde direkt gemessen. Die Änderung von ϱ_a mit der Temperatur wurde inter- bzw. extrapoliert. Die gute Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Dichtekurven bis in die Nähe des Schmelzpunktes T_S macht wahrscheinlich, daß bei kleinen Beugungswinkeln 2ϑ[3]) kaum Intensität auftritt, die von der thermischen Störung der Kristalle herrührt. Diese Tatsache muß aber von Fall zu Fall experimentell überprüft werden, da das Ausmaß und die Art der thermischen Störung des Kristallgitters von dessen besonderen Eigenschaften abhängen wird. Eine thermisch bedingte „parakristalline Störung" des Gitters, wie sie von *Bonart* und *Hosemann* (8) diskutiert wird, steht nicht im Widerspruch zur voranstehenden Darstellung.

Es gibt unserer Meinung nach eine einfache Erklärung für die Unterschiede der aus Dichtemessungen bzw. aus Röntgenmessungen ermittelten Kristallisationsgrade α_ϱ bzw. α. α_ϱ hängt empfindlich davon ab, wie groß die Kristalldichte ϱ_c ist. Dies erkennt man aus Formel [10], die durch Differentiation

[1]) Gleichung [4] ist nur näherungsweise richtig, da nur über den Winkelbereich $2\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta_2$ integriert wird.

[2]) V, V_a, V_c, ϱ_a, ϱ_c, ϱ sind naturgemäß Funktionen der Temperatur.

[3]) In Abb. 1 im Winkelbereich $2\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta'$.

von Gleichung [2] nach ϱ_c entsteht.

$$\frac{d\alpha_\varrho}{\alpha_\varrho} = \frac{\varrho_a}{\varrho_a - \varrho_c} \frac{d\varrho_c}{\varrho_c} . \qquad [10]$$

Hiernach ändert sich der Kristallisationsgrad α_ϱ bei Variation der Kristalldichte ϱ_c um so mehr, je kleiner $|\varrho_a - \varrho_c|$ ist.

Für Polyterephthalsäureglykolester z. B. haben *Kilian* und *Halboth* (5) röntgenographisch einen maximalen Kristallisationsgrad von $\alpha = 0.49$ gefunden, während *Zachmann* und *Stuart* (6) aus Dichtemessungen $\alpha_\varrho = 0{,}78$ ermittelt haben. Diese Autoren haben für die Kristalldichte den Wert von *Brunn* (9) $\varrho_c = 1{,}455$ g/cm³ benutzt, während *Kilian* und *Halboth* (5) einen Wert $\varrho_c = 1{,}498$ g/cm³ gefunden haben. Berechnet man ausgehend von dem *Bunn*schen Wert $\varrho_c = 1{,}455$ g/cm³ den Kristallisationsgrad $\alpha_\varrho + d\alpha_\varrho$ (10), der sich für die Dichtemessungen von *Zachmann* und *Stuart* (6) bei einem ϱ_c von 1,498 g/cm³ ergeben sollte, so erhält man $\alpha_\varrho + d\alpha_\varrho = 0{,}53$. Dieser Wert stimmt praktisch mit dem von *Kilian* und *Halboth* angegebenen maximalen Kristallisationsgrad $\alpha = 0{,}49$ überein, wenn man berücksichtigt, daß die Proben thermisch nicht gleich behandelt worden sind (5, 6).

Die *Langperiode* d^+, die sich nach der *Bragg*schen Beziehung aus der Lage der Kleinwinkelinterferenz berechnen läßt, steht in engem Zusammenhang mit morphologischen Strukturen (10–18). d^+ gibt bei Einkristallen praktisch die Dicke der Kristalllamellen an, die sich durch regelmäßige Faltung der Moleküle bilden können. Die „Faltungslänge" (also die Dicke der Lamellen) bestimmt nach *Lauritzen* und *Hoffmann* (19) den Schmelzpunkt der lamellaren Einkristalle. Dies ist auch der Fall, wenn sich mehrere Lamellen übereinanderlagern, da sich im thermodynamischen Sinn zwischen den Lamellen Grenzschichten bilden, in denen die Faltungsbögen der Moleküle liegen. Bei der Kristallisation aus der Schmelze oder aus dem Glaszustand ist es noch ungeklärt, welchen morphologischen Strukturen die Langperiode d^+ genau zugeordnet werden muß. Ohne die Einzelheiten weiter zu diskutieren, wollen wir im folgenden die Langperiode d^+ als ein Maß für die Kristallitgröße ansehen. Es wird versucht, diese Annahme an geeigneter Stelle zu begründen.

D. Kristallstrukturen von Hochpolymeren

Die notwendige [aber nicht hinreichende (1)] Eigenschaft, die ein Makromolekül kristallisationsfähiger Polymerer besitzen muß, ist eine bestimmte sterische Regelmäßigkeit, wie es vor allem das Kristallisationsvermögen zahlreicher isotaktischer oder auch syndiotaktischer Polymerer deutlich gemacht hat (20–31). Die Kristallstrukturen sind i. a. in charakteristischer Weise anisotrop. Die Gitterrichtung, in der die Molekülläng sachsen liegen, ist infolge der Hauptvalenz-Verknüpfung der Gitterelemente von Natur aus gegenüber den anderen beiden Gitterrichtungen mit „schwächerer Bindung" (*van der Waals*-Kräfte) der Gitternachbarn ausgezeichnet. Tab. 1 gibt eine Übersicht über

Tabelle 1

Schema der Kristallstrukturen von Hochpolymeren

Struktur	intermolekulare Ordnung lateral (a)	lateral (b)	longitudinal	intramolekulare Ordnung
Schmelze	0	0	0	0
Pseudokristall	1	1	0	0
Pseudokristall	1	1	0	1
Schichtgitterkristall	0	1	1	1
	1	0	1	1
vollkommener Kristall	1	1	1	1

Ordnung 1 eingestellt, Ordnung 0 nicht eingestellt; lateral (a), (b) = Gitterrichtungen senkrecht zu den Molekülläng sachsen; longitudinal = Gitterrichtung in Richtung der Molekülläng sachsen; intramolekulare Ordnung = Anordnung der Atomgruppen innerhalb eines einzelnen Polymermoleküls.

hochmolekulare Strukturtypen, wie man sie versuchsweise formal angeben kann. Eine *Pseudostruktur* ist hiernach auf zwei Arten realisierbar, indem nämlich 1. die Moleküle selbst keine Identitätsperiode besitzen, weil die Atomgruppen *innerhalb* der einzelnen Polymermoleküle statistisch unregelmäßig verdrillt sind (keine „intramolekulare Ordnung"), und indem 2. die Ordnung in Richtung der Molekülläng sachsen („longitudinale Ordnung") durch smektisch unregelmäßige Verschiebung der intramolekular geordneten Moleküle nicht hergestellt ist. Im folgenden soll an Hand von Röntgenmessungen an einzelnen Beispielen gezeigt werden, daß solche Strukturtypen wirklich auftreten und unter welchen speziellen Kristallisationsbedingungen sie zu erwarten sind.

E. Meßergebnisse und deren Deutung

E_1. *Das Kristallisieren aus der unterkühlten Schmelze*[4])

Es wurden vier dem chemischen Aufbau nach unterschiedliche Polymere untersucht (siehe Abb. 2):

1. Polytetrafluoräthylen wurde als Beispiel eines linearen, unverzweigten Polymerisates gewählt, das zusätzlich eine hohe Symmetrie im Molekülbau aufweist.

2. Polyurethan zeigt neben dem komplizierten Molekülbau die Besonderheit, daß es Wasserstoffbrücken ausbilden kann (34).

[4]) Wegen genauerer Einzelheiten siehe (4, 5, 32, 33).

3. Polyterephthalsäureglykolester ist durch die in die Kette eingebauten Benzolkerne gekennzeichnet, die neben den CO-Gruppen zu spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen Anlaß geben.

Als Variante des Polytetrafluoräthylens wurde

4. Polymonochlortrifluoräthylen untersucht. Es wurde erwartet, daß die ataktisch eingebauten Chloratome, die größer als die Fluoratome sind (35), das Kristallisationsverhalten beeinflussen.

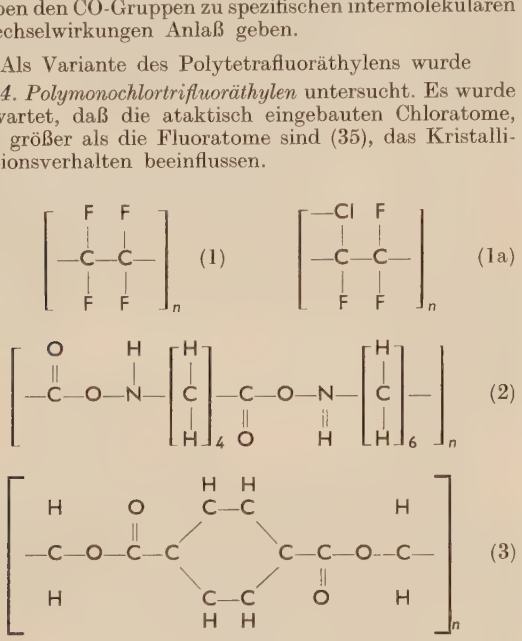


Abb. 2. Die monomeren Einheiten der untersuchten Polymeren: (1) Polytetrafluoräthylen, (1a) Polymonochlortrifluoräthylen, (2) Polyurethan, (3) Polyterephthalsäureglykolester

Sämtliche Proben wurden bis zum Schmelzen erhitzt und dann in einem Kühlbad abgeschreckt, dessen Temperatur möglichst weit unterhalb der Glastemperatur T_G lag (meist Eis-Methanolmischung von etwa —25° C). Außer beim Polytetrafluoräthylen konnte die Kristallisation hierdurch vollkommen unterdrückt werden. Beim Polytetrafluoräthylen konnte die Kristallisation jedoch noch teilweise unterbunden werden. Anschließend wurden die Proben getempert, wobei die Temperatur der Wärmebehandlung schrittweise erhöht wurde. Die Wärmebehandlung bei einer Temperatur T_k wurde jeweils solange fortgesetzt, bis die Röntgenaufnahmen, die bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, keine Änderungen mehr zeigten. Abb. 3 gibt für die vier Polymeren an, wie sich der Kristallisationsgrad α als Funktion der Temperatur T_k ändert. Es sind hier die „Endwerte" der Kristallisationsgrade α eingetragen, die nach genügend langem Tempern bei den einzelnen T_k ermittelt wurden. Der Kristallisationsgrad α nimmt als Funktion von T_k „stufenweise" zu. Nur Polymonochlortrifluoräthylen weicht von diesem Verhalten ab. Hier wächst α nahezu linear mit T_k (Abb. 3). In allen Fällen aber wird bei den niedrigsten Temperaturen, bei denen die Polymeren kristallisieren können, eine *Pseudostruktur* ausgebildet. Tab. 2 gibt hierzu die Einzelheiten an.

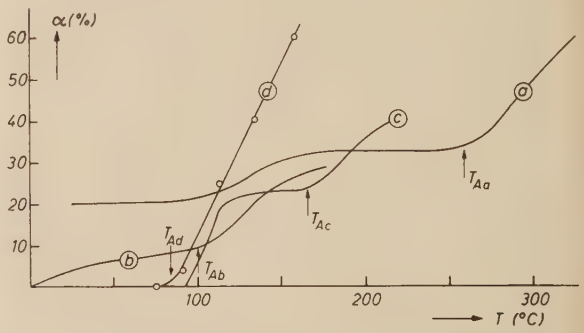


Abb. 3. Der Kristallisationsgrad α von Proben, die aus der Schmelze abgeschreckt und anschließend „genügend lange" bei T_k getempert worden sind, als Funktion von T_k. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. (a) Polytetrafluoräthylen, (b) Polyurethan, (c) Polyterephthalsäureglykolester und (d) Polymonochlortrifluoräthylen. Die Temperaturen T_{Ai} bezeichnen für die einzelnen Polymeren die Temperatur, von der an die „Pseudostruktur" in die dreidimensionale, vollkommene Gitterstruktur übergeht

Tabelle 2

Überblick über die Strukturen, die beim Tempern abgeschreckter Proben bei den angegebenen Polymeren entstehen

Polymeres	Pseudostruktur	Kristallstruktur und das intramolekular geordnete Molekül	
Polytetrafluoräthylen	pseudohexagonal	hexagonal	Spirale, Identitätsperiode von 16 Å (36–38)
Polymonochlortrifluoräthylen	pseudohexagonal	hexagonal	Spirale, Identitätsperiode von 32 Å (39)
Polyurethan	pseudohexagonal (?)	triklin	Gestrecktes, ebenes Molekül, H-Brücken in den „Rostebenen" (34)
Polyterephthalsäureglykolester	pseudotriklin (Benzolringe weitgehend parallel)	triklin	Gestrecktes, ebenes Molekül, Benzolringe parallel (9)

Tabelle 3

Netzebenenabstände und Halbwertsbreiten von Weitwinkelinterferenzen

Polymeres	Pseudostruktur			Kristallstruktur	
	(hkl)	d (Å)	h (Grad in 2 ϑ)	d (Å)	h (Grad in 2 ϑ)
Polytetrafluoräthylen	(100)	4,894	0,256	4,863	0,250
Polymonochlortrifluoräthylen	(100)	5,48	0,470	5.37	0,352
Polyurethan	(002)	3,81	2,1–1,6	3,65	0,75
Polyterephthalsäureglykolester	(100)	3,46	3,25	3,40	1,10

Außer beim Polyterephthalsäureglykolester ist die Pseudostruktur pseudohexagonal. Es wird offenbar durch statistisch unregelmäßige Verdrillung der Atomgruppen innerhalb der einzelnen Moleküle im Mittel ein rotationssymmetrischer Querschnitt realisiert, der zu einer hexagonal dichtesten Packung („Stäbchenpackung") führt. Es ist nicht zu entscheiden, ob die Moleküle zusätzlich smektisch statistisch unregelmäßig verschoben sind. Beim Polyterephthalsäureglykolester können sich die Benzolringe weitgehend parallelisieren. Es entsteht im statistischen Mittel ein elliptischer Molekülquerschnitt, wodurch sich bei dichter Pakkung eine pseudotrikline Struktur ergibt (Abb. 4).

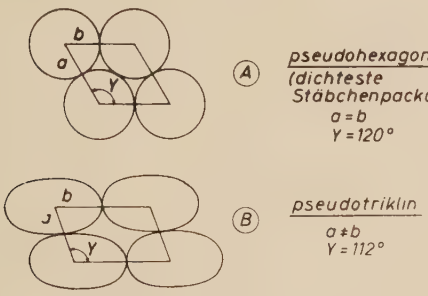


Abb. 4. Schematische Darstellung der Gitterzellenbasis der Pseudostruktur bei unterschiedlichem statistischen Querschnitt der Moleküle: (A) Rotationssymmetrischer Querschnitt: Hexagonal dichteste Packung, (B) ellipsenförmiger Querschnitt: „Pseudotrikline" Packung. (Im Beispiel des Polyterephthalsäureglykolesters liegt die Schnittspur der in die Kette eingebauten Benzolkerne bevorzugt in Richtung der großen Hauptachse der Ellipse)

In allen beschriebenen Fällen ist das Gitter der Pseudostruktur im Vergleich zur Kristallstruktur *aufgeweitet*. Dies ist zweifellos eine Folge des im Mittel größeren Molekülquerschnitts, den das intramolekular ungeordnete Molekül im Vergleich zum geordneten besitzt. Die Gitteraufweitung fällt beim Polyterephthalsäureglykolester auffallend klein aus. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß die intramolekulare Ordnung infolge der weitgehend parallelisierten Benzolkerne wenigstens schon teilweise eingestellt ist. Naturgemäß ist das Gitter der Pseudokristalle stärker als das der vollkommenen Kristalle gestört. Quantitative Aussagen über die Größe der Gitterstörung sind leider nicht möglich, da von den verschieden indizierten Interferenzen jeweils nur eine Ordnung existiert (40).

Wie kommt es zum „stufenweisen" Wachsen von α als Funktion von T_k? Die Stufe der Pseudostruktur ist dadurch gekennzeichnet, daß 1. der Kristallisationsgrad zu höheren Temperaturen hin nur wenig zunimmt, daß 2. immer dieselbe „Qualität" der Kristalle, nämlich Pseudokristalle, entstehen und daß 3. etwa gleichgroße Kristalle gebildet werden (siehe weiter unten). Wir vermuten, daß infolge von athermischer Keimbildung „zu große Kristalle" entstehen. [Die „Faltungslänge" ist bei lamellaren Strukturen größer, als es bei thermischer Keimbildung zu erwarten wäre (19, 41)]. Die intramolekular ungeordneten Moleküle liegen in diesen Kristallen fest. Die Umwandlung in das dreidimensionale geordnete Gitter kann erst dann erfolgen, wenn die Kristalle thermisch so weit „aufgelockert" sind, daß die Moleküle die intramolekulare Ordnung herstellen und durch Translation ihren Gitterplatz einnehmen können (4, 5, 32).

Diese Vorgänge müssen beim Polymonochlortrifluoräthylen in bestimmtem Umfang schon bei den tiefsten Kristallisationstemperaturen möglich sein. Das Gitter des gut kristallisierten Polymonochlortrifluoräthylens ist im Vergleich zur vollkommenen Zelle des Polytetrafluoräthylens stark aufgeweitet. Die Chloratome scheinen demnach sterisch zwischen benachbarten Molekülen zu wirken. Hierdurch werden die Moleküle in diesen „sterisch aufgelockerten" Kristallen schon bei tieferen Temperaturen als beim dichter gepackten Polytetrafluoräthylenkristall beweglich. Die Umwandlung der Pseudostruktur in die vollkommene Struktur erfolgt demzufolge beim Polymonochlortrifluoräthylen nicht mehr „stufenförmig" wie in allen anderen Beispielen.

Der Kristallisationsgrad α nimmt i. a. mit dem Beginn der Umwandlung wieder stärker zu (T_{Ai} in Abb. 3). Offenbar können bestimmte Hemmungen, die an Verzweigungsstellen oder Verschlaufungen im Amorphen vorliegen, erst überwunden werden, wenn die „Kristallvernetzung" durch *Beweglichkeit der Moleküle in den Kristallen* wenigstens teilweise aufgehoben wird. Die Halbwertsbreiten der Weitwinkelinterferenzen nehmen während der irreversiblen Umwandlung Pseudokristall → vollkommener Kristall deutlich ab. Dieser Effekt ist neben einer Verbesserung der Gitterqualität (Abnahme der Gitterstörungen) wesentlich auf die größer werdenden „Kristalle" (siehe Abschnitt E_2) zurückzuführen. Abschließend kann noch festgestellt werden, daß die Pseudostruktur mit den entsprechend kleinen Kristallisationsgraden praktisch das Ergebnis der „primären Kristallisation" ist (19, 6, 41–43). Die sekundäre Kristallisation läuft in dem Temperaturbereich der Pseudostruktur nur sehr langsam, innerhalb diskutierbarer Zeiten schlecht nachweisbar ab.

E_2. Das Verhalten der Langperiode d^+ beim Tempern abgeschreckter Proben[5])

Nach Abb. 5, Kurve *a*, nimmt auch die Langperiode d^+ beim schrittweisen Tempern abgeschreckter Polyurethanproben „stufenweise" zu. Die Messungen an den genügend lange getemperten Proben wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Von 60–120° C ist die Langperiode d^+ nahezu konstant (70 Å). Der Vergleich der Temperaturen T_{Ai} (Abb. 3), von denen an der Kristallisationsgrad α beim Tempern merklich zunimmt, mit den Temperaturen T_a (Abb. 5, Kurve *a* und *c*), die

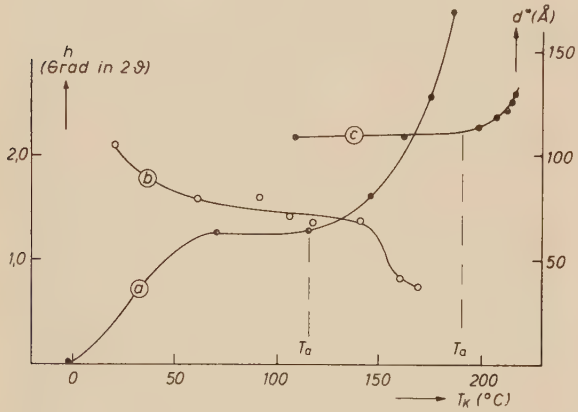


Abb. 5. Die Langperiode d^+ (Kurve *a*) und die Halbwertsbreite h der Weitwinkelinterferenz (002) abgeschreckter und anschließend bei T_k getemperter Polyurethanproben (Kurve *b*) als Funktion von T_k (Messungen bei Zimmertemperatur). Kurve *c* gibt die Langperiode d^+ vom Polyterephthalsäureglykolester bei entsprechender Probenbehandlung als Funktion von T_k

den zweiten Anstieg der Langperiode d^+ kennzeichnen, zeigt, daß diese nicht übereinstimmen. Tab. 4 gibt den Vergleich der beiden Temperaturen und deren Differenz für Polyurethan und Polyterephthalsäureglykolester.

Tabelle 4

T_{Ai}, T_a und $T_a - T_{Ai}$ von Polyurethan und Polyterephthalsäureglykolester

Polymeres	T_{Ai}	T_a	$T_a - T_{Ai}$ (°C)
Polyurethan	90–100	110–120	10–30
Polyterephthalsäureglykolester	130–140	190	50–60

Wie ist das „stufenweise" Wachsen der Langperiode d^+ zu verstehen? Wenn d^+ ein Maß für die Kristallitgröße (bzw. Lamellendicke) ist, so entstehen nach dem Experiment in einem größeren Temperaturintervall bis T_a nahezu gleich große Kristalle. Die Kristallitgröße erweist sich gegen die Erwartung der Theorie (19, 41, 47) als unabhängig von der Kristallisationstemperatur. Die Kristalle müssen demnach vorwiegend von *athermisch* gebildeten Keimen[6]) aus wachsen. Diese Deutung wird nahegelegt, da bekannt ist, daß die Struktur der Schmelze kristallisationsfähiger Polymerer „*heterogen*" ist (1, 44–46). Es gibt kurzlebige Bereiche, sog. Embryonen, die kristallin geordnet sind. Infolge „heterophaser Fluktuation" (41) ändert sich das momentane Strukturbild der Schmelze als Funktion der Zeit zwar laufend, im statistischen Mittel aber ergibt sich bei einer bestimmten Temperatur der Schmelze eine bestimmte Zahl von Embryonen einer mittleren Größe. Durch das Abschrekken wird diese Konfiguration im Idealfall eingefroren. Die Embryonen aber bilden die stabilen athermischen Keime, von denen aus bis T_a die Kristallisation vorwiegend ausgeht. Oberhalb von T_a stellen die eingefrorenen Embryonen immer weniger stabile Keime, weil diese bei diesen Temperaturen größer werden müssen, als es die eingefrorenen Embryonen im Mittel sind. Die Langperiode d^+ nimmt in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen (19, 41, 47) kontinuierlich mit zunehmender Steigung zu, wenn die thermische Keimbildung mehr und mehr dominiert. Qualitativ stimmt das Verhalten von d^+ beim Kristallisieren aus der unterkühlten Schmelze für Polyurethan und Polyterephthalsäureglykolester überein. Polyterephthalsäureglykolester besitzt allerdings schon von Anfang an eine relativ große Langperiode ($d^+ = 110$ Å). Dies ist offenbar der Steifigkeit des Moleküls zuzuschreiben, die durch den Einbau der Benzolkerne in die Kette verursacht wird (48). Die intermolekularen Wechselwirkungen dieser Benzolkerne einschließlich der CO-Gruppen werden auch dafür verantwortlich gemacht, daß merkliche Kristallisation des Polyterephthalsäureglykolesters etwa erst 30° C oberhalb der Glastemperatur T_G beobachtet wird (5).

Im Temperaturbereich $T_{Ai} \leqq T \leqq T_a$ wächst der Kristallisationsgrad α bei *konstanter* Langperiode d^+. In diesem Bereich werden die Kristalle mehr und mehr thermisch „aufgelockert". Die Moleküle können sich in den Kristallen verschieben, wodurch in zunehmendem Maß die vollkommene Gitterzelle aufgebaut wird. Hierdurch werden aber auch im Amorphen Kristallisationshemmungen aufgehoben. Gleichzeitig wird

[5]) Es wurden nur isotrope Proben untersucht.

[6]) Eventuell auch von heterogen gebildeten Keimen aus.

„selektives Aufschmelzen" der kleinsten und am meisten gestörten Kristalle stattfinden. Die sofort einsetzende Nachkristallisation führt dann zu einem größeren Kristallisationsgrad α (6, siehe auch Abschnitt E_3). Die Langperiode bleibt hierbei nahezu konstant, wenn der relative Anteil dieser kleinsten Kristalle an der gesamten Kristallmenge nicht sehr groß ist.

Die Langperiode d^+ ist streng genommen ein Maß für die Kristallausdehnung in Richtung der Molekülläng sachsen. Nach *Lauritzen* und *Hoffmann* (19) ist bei Faltungsstrukturen (Lamellen, Fibrillen) diese „Kristalldicke" wesentlich verantwortlich für den Schmelzpunkt. *Peterlin* und *Fischer* kommen an einem einfachen Modell zu derselben prinzipiellen Feststellung, daß der Schmelzpunkt der Lamellen eine Funktion ihrer Dicke ist (47). Bevorzugtes laterales Wachstum ist die notwendige Voraussetzung, daß sich lamellare Strukturen bilden. Daß dieses laterale Wachsen mit der Dicke der Kristalle in Richtung der Molekülläng sachsen verknüpft sein muß, ist bei Berücksichtigung der Grenzflächen thermodynamisch einleuchtend (41, 49, 50). Kurve *b* in Abb. 5 zeigt, daß die Halbwertsbreite der „lateralen" (002)-Interferenz im Weitwinkeldiagramm des Polyurethans abnimmt, sobald d^+ merklich zunimmt. Da die trikline wenig gestörte Gitterzelle in diesem Temperaturbereich (ab etwa 140° C) schon weitgehend hergestellt ist, ist diese Abnahme der Halbwertsbreite auf das wahrscheinlich laterale Wachsen der Kristalle zurückzuführen. (Bekanntlich ergeben sehr kleine Teilchen eine Verbreiterung der Röntgeninterferenzen.) Da offenbar also eine Korrelation zwischen der lateralen Ausdehnung der Kristalle und derjenigen in Richtung der Molekülläng sachsen besteht, erscheint es gerechtfertigt, die Langperiode d^+ als ein Maß für die Kristallitgröße anzusehen.

E_3. Das selektive Aufschmelzen der Kristallite in Abhängigkeit von deren Größe

Polyurethanproben wurden innerhalb einer Versuchsreihe bei einer festen Temperatur T_k getempert und *langsam*[7]) auf Zimmertemperatur abgekühlt. Anschließend wurden sie direkt auf die Temperatur T_D gebracht und nach erfolgtem Temperaturangleich abgeschreckt. Bei Zimmertemperatur wurden der Kristallisationsgrad α und die Langperiode d^+ bestimmt. Die Temperaturen T_D wurden von Zimmertemperatur an schrittweise erhöht. Hierbei *verkleinert sich* nach Abb. 6 *der Kristallisationsgrad* α ab T_{AS} merklich (Kurve *a*). Es sind offensichtlich bestimmte Kristalle aufgeschmolzen. Die *Langperiode* d^+ *vergrößert sich ebenfalls* ab T_{AS} (Abb. 7, Kurve *a*). Die Langperiode, die aus der Lage des Intensitätsmaximums errechnet wird, stellt ein Maß für die mittlere Kristallitgröße der vorliegenden Kristallitgrößenverteilung dar. Wenn sich d^+

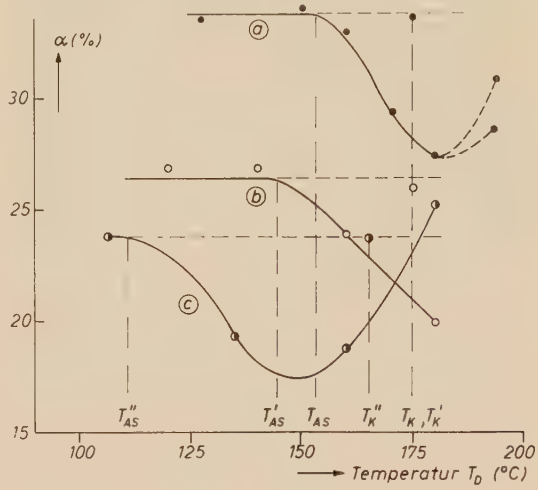


Abb. 6. Der Kristallisationsgrad α von drei unterschiedlich getemperten Polyurethanproben [(a) 72 h bei 175° C, (b) 5 h bei 175° C, (c) 75 h bei 165° C] als Funktion von T_D (Genaue Beschreibung der Probenbehandlung ist im Text angegeben)

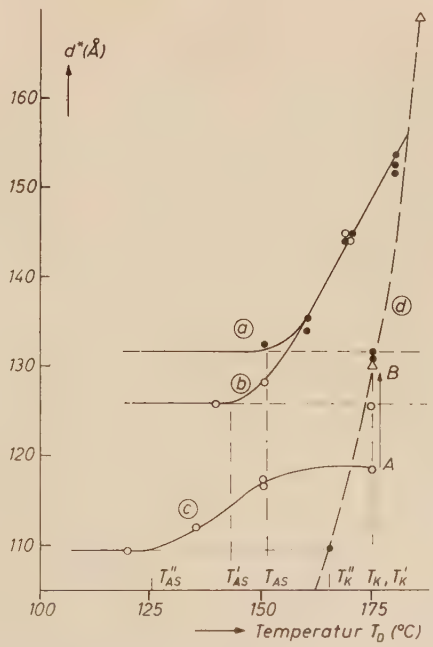


Abb. 7. Die Langperiode d^+ von drei unterschiedlich getemperten Polyurethanproben (siehe Abb. 6) als Funktion von T_D. Kurve *d* gibt den entsprechenden Ausschnitt der Kurve *a* aus Abb. 5

[7]) Etwa 10° pro Stunde.

als Folge des partiellen Schmelzens vergrößert hat, so sind *notwendig die kleinsten Teilchen* aufgeschmolzen. Polyterephthalsäureglykolester verhält sich bei der gleichen Versuchsführung vollkommen analog (5). Tabelle 5 zeigt die Zunahme der Langperiode. Auch hier ist eine Abnahme der Halbwertsbreite der Weitwinkelinterferenz (100) mit einem Zuwachs von d^+ verknüpft. Wir sehen hierin einen erneuten Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen lateraler und longitudinaler Ausdehnung der Kristalle (siehe Abschnitt E_2).

Zachmann und *Stuart* (6) haben durch Dichtemessungen nachgewiesen, daß das partielle Aufschmelzen beim Polyterephthalsäureglykolester relativ schnell erfolgt. Es schließt sich sofort eine Nachkristallisation an, die im Vergleich zum Aufschmelzen langsamer erfolgt. Der Anstieg von α in Abb. 6 (Kurve *a* und *c*) ist dieser Nachkristallisation zuzuschreiben, die während des Erhitzens und des Abschreckens der Probe eingetreten sein muß. d^+ nimmt in diesem Fall nicht mehr zu, wie aus Kurve *c* in Abb. 7 zu erkennen ist. Es bilden sich demnach vermutlich beim Abkühlen wieder kleinere Teilchen. Nach genügend langem Tempern bei T_D wächst d^+ und nimmt den Wert an, den man auch erhält, wenn man ohne Zwischenbehandlung sofort bei T_k tempert (z. B. Punkt *B* auf der Kurve *d* in Abb. 7).

Tabelle 5

Langperiode d^+ und die Halbwertsbreite $h_{(100)}$ von Polyterephthalsäureglykolester in Abhängigkeit von der Probenbehandlung

Probe und deren Behandlung	d^+ (Å)	$h_{(100)}$*)
1. 17h bei 230° C getempert, langsam abgekühlt	125	1,7
2. Probe 1 von 225° C abgeschreckt (15 Minuten Wartezeit)	125	1,6
3. Probe 1 von 248° C abgeschreckt (15 Minuten Wartezeit)	130	1,2
4. Probe 1 von 253° C abgeschreckt (15 Minuten Wartezeit)	190	—

*) Grad in 2 ϑ.

Aus diesen Messungen kann man nicht entscheiden, ob die Nachkristallisation von thermischen Keimen aus zu neuen Kristallen führt oder ob die noch nicht aufgeschmolzenen, stabilen Kristalle weiterwachsen. *Zachmann* und *Stuart* (6) vertreten die erste Ansicht. *Hemmer* (51) hat bei der Messung des Ultrarot-Dichroismus an Polyurethan-Blasfolien gefunden, daß das dichroitische Verhältnis beim Tempern der Folien von oberhalb 100° C an zunimmt. Nach dem Aufschmelzen der Probe verschwindet die Textur und wird bei erneuter Kristallisation auch nicht wieder ausgebildet. Die beim schrittweisen Aufheizen und Tempern erfolgte Nachkristallisation, die jeweils nach partiellem Aufschmelzen eintritt, hängt also von der Vorgeschichte ab. Dieses Verhalten wäre zwanglos zu erklären, wenn man annimmt, daß die noch nicht aufgeschmolzenen Kristalle weiterwachsen. *Posner*, *Mandelkern* und a. (14) haben beim Tempern von Polyäthylenfasern neben der makroskopischen Schrumpfung festgestellt, daß die Langperiode d^+ sich vergrößert, wobei die Orientierung sich verbessert und die Interferenz schärfer wird. Sie deuten dies auf der Basis des *Hess-Kiessig*-Modells (15, 16) als partielles Schmelzen kleiner Kristallite bei gleichzeitigem Wachsen der noch verbleibenden stabilen Kristalle. Da nach *Hess* (15, 16) die Langperiode d^+ dem relativ regelmäßigen Wechsel amorph-kristalliner Bereiche zuzuordnen ist, muß sich die Langperiode d^+ vergrößern, wenn aus dem Stapel der Kristalle mit amorphen Zwischenbereichen einzelne kleine Kristalle schmelzen. Bei höheren Schrumpfungsgraden nimmt d^+ merklich ab, während sich gleichzeitig mehr und mehr eine statistisch unregelmäßige Kristallitorientierung herstellt. Diese fanden die Autoren bei den größten Schrumpfungsgraden, die allerdings durch Erhitzen auf Temperaturen dicht *oberhalb* des Schmelzpunktes erreicht wurden. Hierbei werden sicher große Bereiche schmelzen, in denen die Substanz beim Abkühlen mit statistisch unregelmäßiger Kristallitorientierung kristallisiert.

Unabhängig davon, ob man die Langperiodeninterferenz sich nach *Hess* (15, 16) aus dem periodischen Wechsel amorph-kristalliner Bereiche oder durch Lamellenpakete entstanden denkt, kann man feststellen, daß das partielle Aufschmelzen *selektiv* erfolgt, indem stets die kleinsten und am meisten gestörten „Kristalle" aufschmelzen. Der Schmelzbeginn T_{AS} hängt hierbei von der mittleren Kristallitgröße und der Breite der Kristallitgrößenverteilung ab, wie nachfolgend gezeigt werden soll. Tempert man eine Polyurethanprobe bei T_k nicht bis zum „Quasi-Gleichgewicht", sondern nur kurze Zeit, so liegt bei der entsprechenden, wie oben geschilderten Versuchsführung T_{AS}' tiefer als T_{AS}, das zu der lange getemperten Probe gehört (Abb. 7, Kurve *a* und *b*, Abb. 6 Kurve *a* und *b*). Es sind in diesem Fall offenbar noch kleinere Kristalle mit einem

entsprechend niedrigen Schmelzpunkt T_S vorhanden. Führt man die Wärmebehandlung bei einer niedrigen Temperatur aus (Abb. 6, 7 T_k''), so werden im Mittel viel kleinere Kristallite gebildet (19, 41, 47), die zu einem noch tiefer liegenden Schmelzbeginn führen (Abb. 7, 6, T_{AS}''). Die mittlere Kristallitgröße und die Kristallitgrößenverteilung sind bei *einem* Polymeren durch die thermische Behandlung bestimmt. Selbst beim Erreichen des „Quasi-Gleichgewichts" der Kristallisation bei T_k findet beim weiteren Erhitzen partielles selektives Schmelzen mit nachfolgender Kristallisation statt (6). Das breite Schmelzen der Hochpolymeren ist i. a. eine Überlagerung dieser beiden Vorgänge.

Polyterephthalsäureglykolester unterscheidet sich bei entsprechender Versuchsführung vom Polyurethan nur dadurch, daß T_{AS} praktisch mit T_k zusammenfällt. Bei genügend langem Tempern bilden sich so viele stabile Kristalle, daß beim langsamen Abkühlen nur relativ wenig kleinere und schlecht geordnete Kristalle hinzutreten können. Diese Annahme wird durch mechanisch-dynamische Messungen von *Breuer* und *Illers* (52) wie auch durch die Dichtemessungen von *Zachmann* und *Stuart* (6) gestützt.

E_4. Das Schmelzen der Hochpolymeren

Niedrigmolekulare polykristalline Substanzen schmelzen unter festgelegten Versuchsbedingungen i. a. bei der thermodynamisch festgelegten Schmelztemperatur T_S. Extensive Größen wie das Volumen V, die Enthalpie H und die Entropie S ändern sich bei der Temperatur T_S „sprungartig", wie es schematisch in Abb. 8, Kurve *a* angegeben ist (Umwandlung 1. Ordnung). Während des Schmelzens *koexistieren* die beiden Phasen, Schmelze und Kristalle. Diese sind makroskopisch nachzuweisen. Bei Temperaturen $T < T_S$ besteht im stabilen Gleichgewicht nur die Kristallphase, bei $T > T_S$ nur die Gleichgewichtsschmelze (53).

Das Schmelzen der Hochpolymeren unterscheidet sich dadurch, daß das Schmelzen i. a. in einem *Temperaturintervall* abläuft (Abb. 8, Kurve *b*). Extensive Größen nehmen hierbei als Funktion der Temperatur kontinuierlich mit zunehmender Steigung bis zum Schmelzende T_{ES} zu, wobei die Temperaturkoeffizienten bei T_{ES} eine Sprungstelle aufweisen (Abb. 8, Kurve *b*) (Umwandlung II. Ordnung). Im Gegensatz zum niedrigmolekularen Beispiel wird unterhalb des „Schmelzintervalls" das Kristallisationsgleichgewicht nicht erreicht (1, 6, 19, 41, 54). Man findet amorphe und kristalline Bereiche, deren gehemmter Gleichgewichtszustand bei einer Temperatur T eine Funktion der thermischen Vorbehandlung ist. Die Koexistenz zweier Phasen ist während des Schmelzens makroskopisch nicht nachzuweisen.

Bei der Berechnung der Schmelzkurven, wie sie nachstehend ausgeführt werden soll, ist demnach zu erwarten, daß bei Temperaturen weit unterhalb von T_{ES} merkliche Abweichungen gegenüber dem Experiment auftreten, da das Kristallisationsgleichgewicht zur Ableitung der benutzten Formeln vorausgesetzt werden muß. Es soll an einzelnen Beispielen vor allem gezeigt werden, daß die Theorie von *Flory* (49, 50) das Schmelzverhalten dennoch qualitativ sehr gut beschreibt und daß die mittlere Kristallitgröße und die Breite der vorliegenden Kristallitgrößenverteilung geeignete Kenngrößen sind,

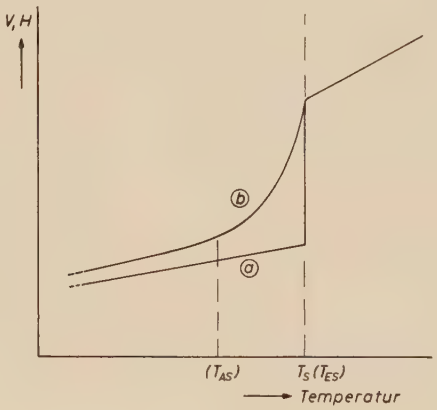


Abb. 8. Schematische Darstellung, wie sich extensive Größen (V, H, S) als Funktion der Temperatur beim Überschreiten des „Schmelzpunktes" verhalten: (a) niedrigmolekulare Substanzen, (b) hochmolekulare Substanzen. T_S = Schmelztemperatur der niedrigmolekularen Substanz, $T_{ES} - T_{AS}$ „Schmelzintervall" einer hochmolekularen Substanz

die das Schmelzverhalten verschieden gebauter Polymerer – wie auch das Schmelzverhalten thermisch verschieden vorbehandelter Proben (siehe Abschnitt E_3) – charakterisieren können. Hierbei soll nicht behauptet werden, daß keine anderen Einflüsse bestehen, die das Schmelzverhalten der Polymeren verändern (6). Ein stark gestörter Kristall wird sicher einen veränderten Schmelzpunkt besitzen, da sich die Schmelzenthalpie (Gitteraufweitung) und vor allem die Schmelzentropie ändern.

Es wurden verschieden verzweigte Polyäthylene, 1. ein Hochdruckpolyäthylen und 2. ein Philipspolyäthylen (Marlex 50), unter-

sucht. Die Verzweigungen sind kurzkettig und bestehen wahrscheinlich aus Äthyl- und Butylgruppen (55). Die Konzentration der Verzweigungsstellen wurde der Literatur entnommen. (56, siehe auch Tab. 6). Die Anteile der Äthyl- bzw. Butylgruppen waren unbekannt. Die Proben[8]) wurden schrittweise aufgeheizt. Aus den Röntgendiagrammen bei den einzelnen Temperaturen T wurden die Kristallisationsgrade bestimmt, die in Abb. 9 als Funktion der Temperatur für die beiden Polyäthylene angegeben sind (Kurve *a* und *b*). Beim Vergleich beider Kurven sind drei auffällige Unterschiede zu erkennen: Mit zunehmender Zahl an Verzweigungen sinkt

1. die Temperatur des Schmelzendes T_{ES},
2. wird der Kristallisationsgrad α in demselben Abstand vom Schmelzende T_{ES} kleiner, und
3. nimmt die Krümmung der „α-Kurve" ab.

In Tab. 6 sind die Werte T_{ES}, α_{max} und die aus der Literatur (56) entnommenen Verzweigungsgrade aufgeführt.

Tabelle 6

T_{ES}, α_{max} und die Verzweigung der beiden angegebenen Polymeren

Polymeres	T_{ES} (°C)	α_{max}	mittlere CH_2-Sequenz zwischen zwei Verzweigungsstellen
Hochdruckpolyäthylen	110	0,34	30–50
Marlex 50	136	0.80*)	500–1000

*) Neuere Bestimmung hat ein α_{max} von 0,73 ergeben.

Wie sind diese Effekte zu erklären? Betrachtet man verzweigte Polyäthylene als ein *Copolymerisat* aus Äthylen und *n*-Butylen oder *n*-Penten (1, 50, 54), so ergibt sich mit *Flory* (50) für den Kristallisationsgrad w^c bei statistisch unregelmäßiger Verteilung der Seitengruppen

$$w^c = (1 - X_A)^2 X_A^{\xi^*} \cdot \left\{ \frac{X_A}{(1-X_A)^2} - \frac{e^{-\varepsilon}}{(1-e^{-\varepsilon})^2} + \xi^* \left[\frac{1}{1-X_A} - \frac{1}{1-e^{-\varepsilon}} \right] \right\} \quad [11]$$

$$\xi^* = - \left\{ \ln D + 2 \ln \left(\frac{1-X_A}{1-e^{-\varepsilon}} \right) \right\} (\varepsilon + \ln X_A \quad [12]$$

$$D - \exp\left(- \frac{2\,\sigma_e}{kT} \right) = \frac{1}{e} \quad [13]$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} \right). \quad [14]$$

[8]) Die Proben wurden langsam aus der Schmelze abgekühlt und dicht unterhalb des Schmelzendes T_{ES} getempert

ΔH_U = Schmelzenthalpie (in cal/mol) der „Wiederholungseinheit" der kristallisationsfähigen Komponente des Copolymeren (im Beispiel des Polyäthylens also die CH_2-Gruppe)

R = Gaskonstante

X_A = Molenbruch der kristallisationsfähigen Einheiten

T_m^0 = Schmelzpunkt des reinen Polymeren (unverzweigt) bei hinreichend großem Molekulargewicht (1,54)

σ_e = freie Oberflächenenthalpie pro Mol kristallisationsfähiger Sequenzen, die näherungsweise nur an den „longitudinalen" Grenzflächen der Kristalle berücksichtigt wird.

ξ^* = kritische, longitudinale Länge der Kristalle (siehe Text).

Die Kurven 1, 2 und 3 in Abb. 9 zeigen die berechneten Schmelzkurven von drei verschieden verzweigten Polyäthylenen. Es wurde eine Schmelzenthalpie von 930 cal/mol (54) benutzt, die nicht von der Temperatur abhängen soll. Man erkennt aus dem Vergleich der gemessenen und berechneten Kurven in Abb. 9, daß das Schmelzverhalten verschieden verzweigter Polymerer durch die *Flory*sche Formel [11] qualitativ richtig wiedergegeben wird. Die Abweichungen bei Temperaturen weit unterhalb T_{ES} können unter anderem verschiedene Gründe haben: 1. Das „Kristallisationsgleichgewicht" wird nicht eingenommen. 2. Aus sterischen und kinetischen Gründen können die sehr kurzen Methylensequenzen nicht mehr kristallisieren[9]). 3. Die Länge der Seitengruppen (Butyl- bzw. Äthylgruppen) ist in der Theorie unberücksichtigt. Die Verteilung der Seitengruppen über ein einzelnes Polymermolekül braucht nicht streng statistisch unregelmäßig zu sein. 4. Langkettenverzweigungen sind in der Theorie nicht enthalten. 5. Verschieden gestörte Kristalle werden eine verschiedene Schmelzenthalpie bzw. Schmelzentropie besitzen. 6. Die Schmelzenthalpie selbst hängt von der Temperatur ab. 7. Die Oberflächenenthalpie hat einen größeren Wert als der in [14] angenommene, wenn die Kristalle sich aus Faltungsstrukturen aufbauen [19], und hängt von T ab. Die gute Übereinstimmung nur in der Nähe des Schmelzpunktes T_{ES} ist also wohlbegründet. Es ist aber einzusehen, daß gerade die Erniedrigung des Schmelzendes T_{ES} durch die *Flory*sche Formel

$$\frac{1}{T_{ES}} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H_U} \ln X_A \quad [15]$$

sehr gut beschrieben werden kann (1, 54). Nach *Flory* (1) [siehe auch *Dole* (54)] haben niedrigmolekulare Anteile, die sich nur im

[9]) Im Gegensatz zur Rechnung.

Amorphen befinden, auch eine Schmelzpunktserniedrigung zur Folge.

Wenn trotz dieser zahlreichen Fehlermöglichkeiten das Schmelzverhalten verschieden verzweigter Polyäthylene mit [11] qualitativ gut beschrieben werden kann, so

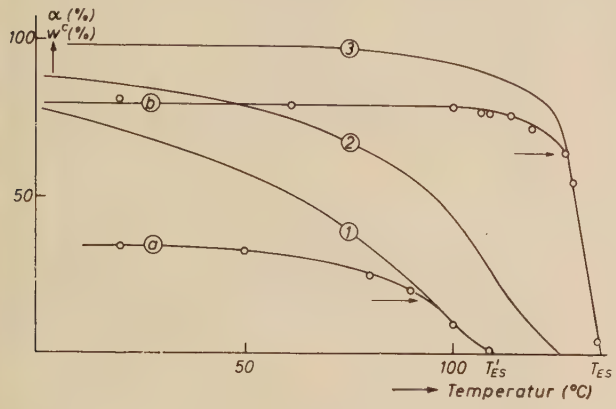


Abb. 9. Der Kristallisationsgrad α von einem Hochdruckpolyäthylen (Kurve *a*) und Marlex 50 (Kurve *b*) als Funktion von *T*. Die Kurven 1, 2, 3 sind nach Gleichung [11] berechnet: (1) eine Verzweigung auf 15 C-Atome, (2) eine Verzweigung auf 30 C-Atome, (3) eine Verzweigung auf 550 C-Atome

müssen die wesentlichen Einflußgrößen in dieser Theorie enthalten sein. ξ^* ist die „kritische longitudinale Länge" der Kristalle, die bei $T < T_{ES}$ gerade noch *stabil* sind. Alle Kristalle mit der longitudinalen Länge $\xi < \xi^*$ sind aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen der Kristalle erfolgt demnach *selektiv*, indem die kleinsten Kristalle bei den relativ tiefsten Temperaturen instabil werden. Bei den kleinsten Kristallen kann hierbei auch die Oberfläche thermodynamisch wirksam werden (siehe Formel [13] und [14]). Das *Schmelzintervall* entsteht im vorliegenden Fall demnach als Folge der *Kristallitgrößenverteilung*, die durch die in die Kette eingebauten nicht kristallisationsfähigen Gruppen festgelegt ist. Die Konzentration dieser Gruppen, die nur in der amorphen Phase des Zweikomponentensystems vorkommen sollen, nimmt beim Schmelzen laufend ab, so daß dieses in einem Temperaturbereich ablaufen muß. Durch die Zahl der Verzweigungsstellen wird so nach Formel [15] die Lage des Schmelzendes T_{ES}, nach Gleichung [11] die Krümmung der Schmelzkurve und der maximale Kristallisationsgrad α_{max} bestimmt. Die Umwandlung erfolgt als Umwandlung I. Ordnung, obwohl dieses phänomenologisch nicht zu erkennen ist (1), da die „Fraktionen" verschieden großer Kristalle bei verschiedenen Temperaturen aufschmelzen.

Als weitere Beispiele wurden die Kristallisationsgrade α in Abhängigkeit von der Temperatur von Polytetrafluoräthylen und einem Copolymerisat aus Tetrafluoräthylen und 9 Mol% Hexafluorpropylen[10]) bestimmt (Abb. 10, Kurve *b* bzw. *a*). Polytetrafluoräthylen schmilzt praktisch „niedrig molekular" scharf, während α beim Copolymerisat in einem breiten Temperaturintervall abnimmt.

Die berechneten Kurven 1 bzw. 2 in Abb. 10 geben die Schmelzpunktsverschiebung, die Abnahme des Kristallisationsgrades und das breite Schmelzen des Copolymerisates im Vergleich zum unverzweigt angenommenen Polytetrafluoräthylen qualitativ sehr gut wieder. [Zur Berechnung des Kristallisationsgrades α vom Copolymerisat wurden folgende Daten benutzt: $\Delta H_U = 685$ cal/Mol, $X_A = 0{,}92$, $\sigma_e = 10$ erg/cm², $T_m^0 = 613°$ K (54).] Bei im Vergleich zu T_{ES} tiefen Temperaturen ergeben sich wieder merkliche Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Kurven, deren Begründung schon vorher gegeben wurde Es ist bemerkenswert, daß das Kristallgitter des Copolymerisates pseudohexagonal ist, wobei der Netzebenenabstand (100) bzw. (010) *denselben* Wert zeigt wie beim pseudohexagonalen Polytetrafluoräthylen. Die CF_3-Gruppen können demnach *nicht* in das Kristallgitter eingebaut werden, da in diesem Fall ganz sicher das Gitter *aufgeweitet* werden

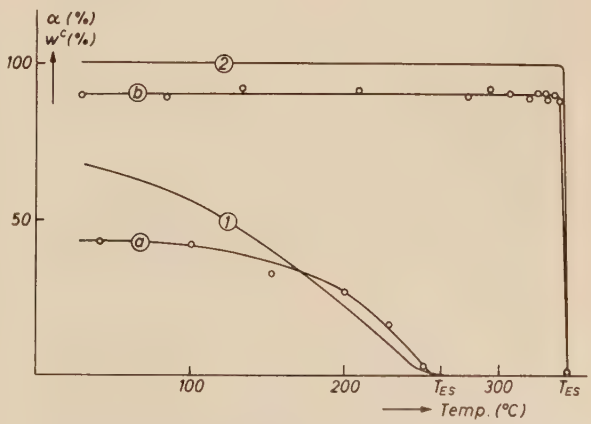


Abb. 10. Der Kristallisationsgrad α von Polytetrafluoräthylen (Kurve *b*) und einem Copolymerisat aus Tetrafluoräthylen mit 9 Mol% Hexafluorpropylen als Funktion von *T*. Die Kurven (1) und (2) sind nach Gleichung [11] berechnet

[10]) Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. *N. G. McCrum*, E. I. du Pont des Nemours & Co., für die Bereitstellung der Proben.

müßte. Die Halbwertsbreite der Prismeninterferenz des Copolymerisates ist aber größer als beim Polytetrafluoräthylen, was wahrscheinlich hauptsächlich den entsprechend kleinen Kristalliten zuzuschreiben ist, die das Copolymerisat nur ausbilden kann. Das angeführte Beispiel des Polytetrafluoräthylens ist deshalb instruktiv,weil es zeigt, daß Hochpolymere auch phänomenologisch ein Schmelzverhalten zeigen können, wie es für eine Umwandlung 1. Ordnung erwartet wird (siehe Abb. 8, Kurve *a*). Es müssen nur genügend große Kristalle, ein hinreichend großes Molekulargewicht und ein vollkommen unverzweigtes Polymerisat ohne niedrigmolekulare Verunreinigungen erreichbar sein. Aus elektronenmikroskopischen Messungen kommt man zu einer longitudinalen Ausdehnung der Polytetrafluoräthylenkristalle von etwa 1000 Å (56, 57). Diese Kristalle sind relativ groß, da i. a. longitudinale Ausdehnungen zwischen 50 und 500 Å gefunden werden (11–18, 56).

Zu einer analogen Deutung des Schmelzverhaltens, wie sie vorher mit *Flory* (50) für die Polyäthylene gegeben worden ist, kommen auch *Gubler* und *Kovacs* (58) an Hand von Dilatometermessungen an verschieden verzweigten Polyäthylenen. Diese Autoren bestimmen die Verteilungsfunktion der longitudinalen Länge der Kristalle, indem sie sich das Schmelzintervall durch verschieden große Paraffinkristalle entstanden denken, die als Funktion ihrer Länge bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Es werden also auch hier die mittlere Kristallitgröße und deren Schwankungen für das „breite Schmelzen" verantwortlich gemacht. Nach Formel [12] allerdings muß man zu bedenken geben, daß bei dieser Methode die Konzentration der nicht kristallisationsfähigen Gruppen unberücksichtigt bleibt, die thermodynamisch quasi als „zweite Komponente" in der amorphen Phase wirksam wird und die Stabilität der Kristalle einer bestimmten Größe ξ wesentlich mitbestimmt.

Dem Sachverhalt nach kommen auch *Peterlin* und Mitarb. (59) zu der gleichen oben beschriebenen Auffassung über das Schmelzverhalten. So schmilzt ein Polyäthylenkristall, der aus der Lösung gezüchtet wurde, niedrigmolekular scharf, während ein normaler Schmelzfilm das übliche Schmelzintervall zeigt. Es ist anzunehmen, daß bei der isothermen Kristallisation aus der Lösung Einkristalle mit relativ einheitlicher Lamellendicke entstehen (19, 18, 60). Diese Dicke bestimmt nach *Lauritzen* (19) wesentlich den Schmelzpunkt der Lamellen. Das „scharfe Schmelzen" des Einkristalle ist demzufolge in dem angeführten Beispiel wohl darauf zurückzuführen, daß keine Teilchengrößenverteilung wie im Schmelzfilm vorliegt. Auch beim Polyäthylen kann die mittlere Kristallitgröße und deren Verteilung durch unterschiedliche thermische Vorbehandlung verändert werden. *Keller* (61) hat eine zunehmende Vergrößerung der Langperiode d^+ abgeschreckter Polyäthylenproben beim anschließenden Anlassen gefunden (Abb. 11). Übernimmt man die Vorstellungen aus den Abschnitten E_2, E_3, so muß das selektive Aufschmelzen der kleinsten und am meisten gestörten Kristalle mit dem ersten merklichen Anstieg der Langperiode beginnen. Aus diesem Beispiel ist zu

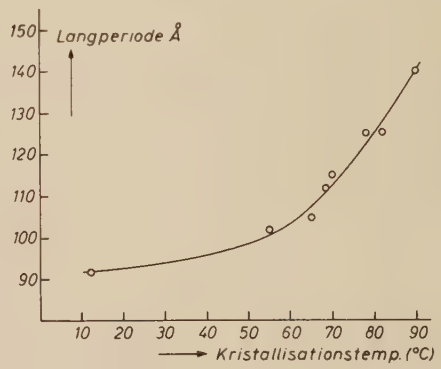


Abb. 11. Die Langperiode von Polyäthylen in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur nach *Keller* (61)

ersehen, daß selbst so gut kristallisierende Polymere wie das Polyäthylen das Gleichgewicht in Bezug auf die Kristallisation offenbar nicht erreichen können. Dies führt zu dem Einfluß der thermischen Vorgeschichte. Das Gleichgewicht in Bezug auf die Kristallisation wird wahrscheinlich am besten bei der Kristallisation aus verdünnten Lösungen erreicht. In diesem Fall entstehen Einkristalle mit einem der Kristallisationstemperatur zugeordneten praktisch „scharfen Schmelzpunkt". Es liegt demnach nahe, das breite Schmelzen der Hochpolymeren dadurch zu erklären, daß durch charakteristische Hemmungen (Verschlaufungen, Endgruppen oder Verzweigungen) das Kristallisationsgleichgewicht i. a. nicht erreicht werden kann. Es bilden sich demzufolge verschieden große, i. a. relativ kleine Kristalle. Partielles, selektives Schmelzen führt bei gleichzeitiger Nachkristallisation zu dem komplizierten Schmelzverhalten der Hochpolymeren.

Der Wert der *Flory*schen Theorie (1, 50, 54) scheint darin zu liegen, daß aus einer großen Anzahl möglicher Einflüsse, die das Schmelzverhalten der Hochpolymeren mitbestimmen (7), die wichtigsten herausgefunden werden können und daß vor allem die Interpretation des Schmelzens als Umwandlung I. Ordnung nahegelegt wird.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines Teils der Geräte und sachlichen Mittel.

Zusammenfassung

Es wird an Hand von röntgenographischen Messungen an verschiedenen Hochpolymeren gezeigt, daß es durch die spezielle Bauart des Makromoleküls bedingte, anisotrope Kristallstrukturen gibt, die allgemein beim Kristallisieren abgeschreckter Proben eingenommen werden. Dabei ist vorausgesetzt, daß durch das Abschrecken die Kristallisation der betreffenden Hochpolymeren ganz oder auch nur teilweise unterdrückt werden kann. Es werden die Ursachen für die „stufenweise" Kristallisation der angegebenen Polymeren beim Tempern diskutiert. Die Zunahme der Langperiode während des Strukturwechsels Pseudostruktur → Kristallstruktur wird dem selektiven Aufschmelzen der kleinsten Teilchen bei gleichzeitigem Wachsen der stabilen Kristalle zugeschrieben. Dies führt zu der Auffassung, daß das Schmelzen der Hochpolymeren in einem Temperaturintervall von der mittleren Kristallitgröße und von der Kristallitgrößenverteilung abhängt. Beide Größen können i. a. durch unterschiedliche thermische Vorbehandlung der Proben verändert werden, wie es am Beispiel des Polyurethans und des Terephthalsäureglykolesters gezeigt wird. Das Schmelzverhalten verschieden verzweigter Polyäthylene, des Teflons und eines Copolymerisates dieses Polymeren mit Hexafluorpropylen kann durch eine Theorie von *Flory* qualitativ richtig wiedergegeben werden. Hierbei werden die mittlere Kristallitgröße und die Kristallitgrößenverteilung durch den Einbau nicht kristallisationsfähiger Atomgruppen in das Makromolekül entscheidend bestimmt. Der Schmelzvorgang selbst wird als eine Umwandlung 1. Ordnung angesehen. Copolymere werden als spezielles Zweikomponentensystem aufgefaßt. Diese schmelzen prinzipiell in einem Temperaturintervall.

Schrifttum

1) *Mandelkern, L.*, Rubber Chem. Techn. **32**, 1392 (1959).
2) *Lang, A. R.*, The Rev. Sci. Instr. **27**, 17 (1956).
3) *Johannson, T.*, Z. Physik **82**, 507 (1933).
4) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, Z. Elektrochem. **63**, 951 (1959).
5) *Kilian, H. G., H. Halboth* u. *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **172**, 166 (1960).
6) *Zachmann, H. G.* u. *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **41**, 131 (1960); **41**, 148 (1960).
7) *Hosemann, R.*, Z. Physik **127**, 16 (1950).
8) *Bonart, R., R. Hosemann, F. Motzkus* u. *H. Ruck*, Norelco Reporter **7**, 81 (1960).
9) *Daubeny, R. De P., C. W. Bunn* u. *C. J. Brown*, Proc. Roy. Soc. (London) A **226**, 531 (1954).
10) *Kämpf, G.*, Physikalische Verhandlungen (im Druck) (1960).
11) *Kämpf, G.*, Kolloid-Z. **172**, 50 (1960).
12) *Rånby, B. G., F. F. Morehead* u. *N. M. Walter*, J. Polymer Sci. **44**, 349 (1960).
13) *Keller, A.* u. *A. O'Connor*, Nature (London) **180**, 1289 (1957).
14) *Posner, A. S., L. Mandelkern, C. R. Wortingthon* u. *A. F. Diorio*, J. Appl. Phys. **31**, 536 (1960).
15) *Hess, K.*, in: Verh. Kolloid-Ges. **18**, 5 (Darmstadt 1958).
16) *Hess, K.*, Kolloid-Z. **168**, 37 (1960).
17) *Statton, W. O.*, J. Polymer Sci. **41**, 143 (1960).
18) *Eppe, R., E. W. Fischer* u. *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **34**, 721 (1959).
19) *Lauritzen, J. I.* jr. u. *J. D. Hoffmann*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **64** A, 73 (1960).
20) *Natta, G., M. Farina* u. *M. Peralpo*, Chim. Industria **42**, 255 (1960).
21) *Natta, G., G. Mazzanti, G. Corradini* u. *I. N. Bassi*, Makromol. Chem. **37**, 157 (1960).
22) *Natta, G., G. Dau'Asta* u. *P. Longi*, Makromol. Chem. **37**, 160 (1960).
23) *Natta, G.*, Makromol. Chem. **38**, 13 (1960).
24) *Natta, G.*, Makromol. Chem. **35**, 94 (1960).
25) *Corradini, P.* und *P. Ganis*, J. Polymer Sci. **43**, 311 (1959).
26) *Natta, G., P. Corradini* u. *I. N. Bassi*, Makromol. Chem. **33**, 247 (1960).
27) *Burleigh, P. H.*, Amer. Soc. **82**, 749 (1960).
28) *Etlis, V. S., K. S. Muiskev, E. E. Rylov* u. *D. N. Bort*, Vysokomol. Soed. **1**, 1402 (1959).
29) *Karatkov, A. A., S. P. Mitsengendlev, V. N. Krasulina* u. *L. A. Wolkova*, Vysokomol. Soed. **1**, 1319 (1959).
30) *Kawasaki, A., J. Furukawa, T. Tsuruta* u. a., Makromol. Chem. **36**, 260 (1960).
31) *Kargin, V. A., V. A. Karbanov* u. *V. P. Zubov*, Vysokomol. Soed. **1**, 303 (1960).
32) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, Z. Elektrochem. **63**, 308 (1959).
33) *Kilian, H. G.*, Kolloid-Z. **165**, 82 (1959).
34) *Brill, R.*, Z. physik. Chem. Abt. B **53**, 61 (1943).
35) *Pauling, L.*, The Nature of the Chemical Bond. (Ithaca-New York 1948).
36) *Bunn, C. W.* u. *H. A. Rigby*, Nature (London) **164**, 583 (1949).
37) *Bunn, C. W.*, J. App. Chem. **1951**, 1, 266.
38) *Bunn, C. W.* u. *E. R. Howells*, Nature (London) **175**, 549 (1954).
39) *Kaufmann, H. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1477 (1953).
40) *Bonart, R.*, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. **109**, 296 (1957).
41) *Matsuoka, S.*, J. Polymer Sci. **42**, 511 (1960).
42) *Rohleder, J.* u. *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **41**, 110 (1960).
43) *Rohleder, J.*, Makromol. Chem. **41**, 124 (1960).
44) *McCall, D. W., D. C. Douglass* u. *E. W. Anderson*, J. Chem. Phys. **30**, 1272 (1959).
45) *Miller, R. L.*, Polymer **1**, 135 (1960).
46) *Mandelkern, L., D. E. Roberts, I. C. Halpin* u. *F. P. Price*, Amer. Soc. **82**, 46 (1960).
47) *Peterlin, A.* u. *E. W. Fischer*, Z. Physik **159**, 272 (1960).
48) *Hill, R.*, Fasern aus synthetischen Hochpolymeren (Stuttgart 1956).
49) *Flory, P. J.*, J. Chem. Phys. **17**, 223 (1949).
50) *Flory, P. J.*, Trans. Faraday Soc. **51**, 848 (1955).
51) *Hemmer, E. A.*, private Mitteilung (unveröffentlicht).
52) *Illers, K. H.* u. *H. Breuer*, Kolloid-Z. (im Druck).

53) *Haase, R.*, Thermodynamik der Mischphasen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
54) *Dole, M.*, Adv. Polymer Sci. **2**, 221 (New York 1960).
55) *Willbourn, A. H.*, J. Polymer Sci. **34**, 569 (1959).
56) *Hendus, H., G. Schnell, H. Thurn* u. *K. A. Wolf*, Ergebn. exakt. Naturw. **31**, 331 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959).
57) *Butenuth, G.*, in: Kolloidchemie makromolekularer Naturst., Verh. Kolloid-Ges. **18**, 168 (Darmstadt 1958).
58) *Gubler, M. G.* u. *A. J. Kovacs*, J. Polymer Sci. **24**, 551 (1959).
59) *Peterlin, A., F. Krasovec, E. Pirkmeyer* u. *I. Levstek*, Makromol. Chem. **37**, 231 (1960).
60) *Keller, A.*, Makromol. Chem. **34**, 1 (1959).
61) *Keller, A.*, Kolloid-Z. **165**, 15 (1959).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 5.*

Herausgeber und Verlag

From the Kyushu University, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Fukuoka (Japan)

Dielectric γ-absorption of Poly-2-ethoxyethyl-methacrylate

By Yōichi Ishida, Osamu Amano and Motowo Takayanagi

With 1 figure

(Received February 6, 1961)

In the two cases of visco-elastic and dielectric measurement of polycyclohexyl methacrylate, *J. Heijboer* (1) has found respectively a small absorption due to the rearrangement of cyclohexyl group. We (2) have also observed the same absorption in the dielectric measurement.

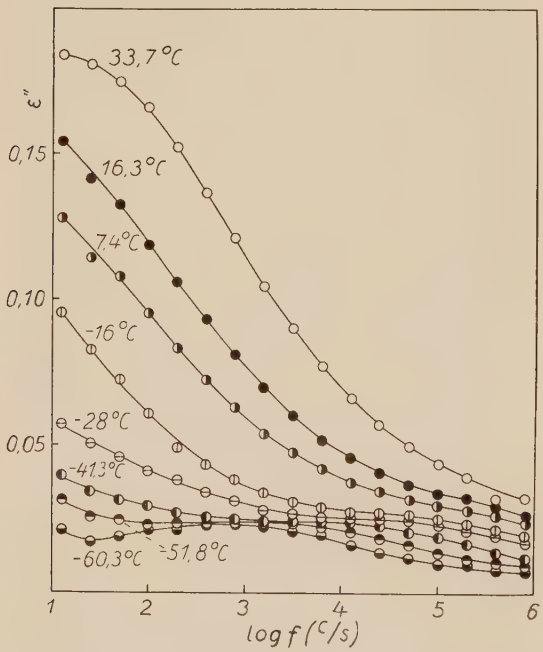


Fig. 1. Frequency dependence of ε'' at various fixed temperatures

We have recently measured the dielectric behavior of poly-2-ethoxyethyl methacrylate. The behaviors of the α-absorption and the β-absorption of this polymer observed in the higher temperature range are very much similar to those of poly-ethyl-methacrylate (2). In the lower temperature range, however, this polymer shows one more absorption, i. e., the γ-absorption. Its behaviors are shown in fig. 1. The increase of ε'' in the lower frequency range is the tail of the β-absorption, while the γ-absorption is observed as a small shoulder. The apparent activation energy of this absorption, which is calculated from the movement of the shoulder with temperature, is of the order of 10 Kcal/mole, although the value is very rough, the location of the loss peak being obscure.

In the temperature range where the whole side group can be rearranged freely, the response of the only ethoxy group will not be separated from the response of the whole side group. It may be, however, expected that in the low temperature range where the rearrangement of the whole side group becomes difficult, the response of the only ethoxy group can be separated from that of the whole side group on account of the flexibility of ether ring. The result given in fig. 1 gives the propriety to the above assumption by the fact that the separation of the γ-absorption from the tail of the β-absorption becomes clearer with decreasing temperature. It is, therefore, concluded that the γ-absorption will be attributed to the response of the ethoxy group.

We thank Prof. *F. Irie*, Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyushu University for their kind discussions.

References

1) *Heijboer, Ir. J.*, Kolloid-Z. **171**, 7 (1960).
2) *Ishida, Y.* and *K. Yamafuji*, Kolloid-Z. (to be submitted).

Anzeichen für eine Kettenfaltung in der Feinstruktur der Cellulose

Von H. Dolmetsch (Siegburg))*

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Die Mitteilungen von *A. Keller* (1), *H. A. Stuart* (2), *E. W. Fischer* (3) u. a. bringen zahlreiche Beweise für einen Aufbau der Einkristall-Lamellen und der Fibrillen zahlreicher linearpolymerer Stoffe aus Paketen zickzackförmig gefalteter Kettenmoleküle. Die Längsrichtungen der Kettenabschnitte liegen *senkrecht* zur Lamellenfläche bzw. zur Fibrillenlängsrichtung, deren Breite sie mit ihrer Faltperiode von 60–100 Å bestimmen. Es lag nahe, dieselben Verhältnisse auch bei Cellulose anzunehmen, da dort dieselbe Fibrillärstruktur, dieselbe Periode und auch, wie der Autor (4) schon früher nachwies, dieselbe Fähigkeit zur Ausbildung wohldefinierter Sphärolithe vorliegt wie bei Polyäthylen, Polyamid, Terylen usw.

Ein Hindernis theoretischer Art lag bisher in der Steifheit des aus 6er Ringen bestehenden Cellulosemoleküls, das die erforderliche enge Faltung auszuschließen schien. Nachdem aber *G. Kämpf* (5) für den ebenfalls substituierte 6-Ringe enthaltenden Polykohlensäureester des 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2′-Propans („Polycarbonat“) ebenfalls alle Anzeichen der Kettenfaltung sowie außerdem am Kalottenmodell die Möglichkeit der Knickung nachgewiesen hatte, war auch mit Kettenfaltungen in der Feinstruktur der Cellulose zu rechnen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Cellulosestrukturen überprüft, die durch unvollständige Auflösung oder durch Ausfällung aus Lösungen aufgelockert worden waren. Unabhängig vom System des angewandten Geräts, von der Art der Präparation (auf Kohle- oder SiO_2-Trägerfolien oder freitragend) und der Kontrastierung (Einlagerung schwerer Atome, Schrägbedampfung mit Schwermetallen oder auch ohne zusätzliche Kontrastierung) ergab sich folgende Beobachtung:

Die schon früher beschriebene ca. 120 Å breite Periode, welche ursprüngliche oder unter Spannung neugebildete längsfibrilläre Aggregate (Mikrofibrillen und Mikrofibrillenbündel) quer durchläuft, kann durch sekundäre, geordnete Abscheidung zuvor echt (monomolekular) gelöst gewesener Cellulose in lateraler Richtung durch Anlagerung fortgesetzt werden.

Hierbei entstehen einseitig freie Kristallitstränge eines neuen Typs von einheitlicher Breite (60–100 Å), in welchen die Molekülrichtung *quer* zur Längsrichtung dieser Stränge verläuft.

Diese Erscheinung ist nur durch Kettenfaltung erklärbar. Die Kristallitstränge zweiter Art unterscheiden sich von den durch mechanische Streckung oder Längsspaltung erzeugten oder isolierten Mikrofibrillen und Kristallitsträngen erster Art durch ihre Periode von 50–70 Å; sie sind nicht längsspaltbar, verzweigen sich nicht und sind flexibel. Sie sind identisch mit jenen fibrillären Gebilden, die der Autor schon früher (6) als Grundbelag fast aller Fällungspräparate aus stark verdünnten Cellulose- und Cellulosederivatlösungen auf Trägerfolien wie auch als Substanz gewisser freitragender Filme aus niederviskosen, teilsubstituierten Nitrocellulosen (Kollodiumfilme) nachwies. Eine Verwechselung mit sog. „Pseudoperioden“ konnte zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

*) Siegburg, Dammstr. 7.

Auch ohne zusätzliches laterales Wachstum sind die 120 Å-Perioden der Längsfibrillen der Fasercellulose in *Querrichtung* als Kristallitstränge dieser zweiten Art bzw. als Kristallit-Lamellen aufzufassen, die jenen entsprechen, welche die eingangs genannten Autoren in den Einkristallen und Sphärolithen anderer Linearpolymerer fanden.

Das in der Abbildung schematisch angedeutete Kettenfaltungsmodell der Cellulose besitzt wenig oder keine in Längsrichtung durch mehrere Perioden hindurchlaufende Moleküle. Nach neueren Berechnungen

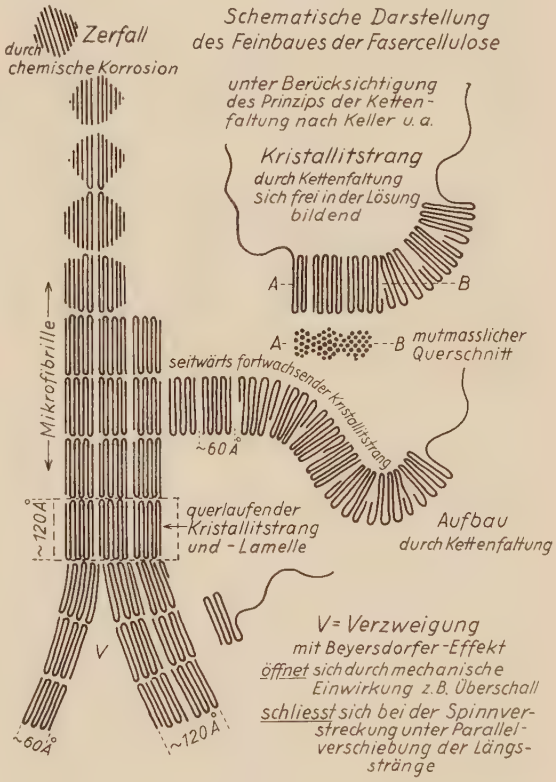


Abb. 1. Vgl. Text

(7) ist dies auch nicht erforderlich, da einerseits ein Durchlaufen von 2% der im Querschnitt vorhandenen Ketten zur Erzielung der vorhandenen Reißfestigkeit genügt, während andererseits auch schon die *van der Waals*schen Kräfte und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den stumpf aufeinanderstoßenden Kettenknickflächen Zugfestigkeiten derselben Größenordnung erreichen. Nach demselben Schema wird auch die Umwandlung globulärer in fibrilläre Eiweißstoffe (z. B. Actomyosin, Fibrinogen, Erdnußeiweiß und Kasein) erklärt, die zum Teil in technischen Prozessen zu reißfesten Spinnfasern verarbeitet werden können.

Weitere Einzelheiten dieser Untersuchung sollen in einer folgenden Mitteilung ausführlicher behandelt werden.

Schrifttum

1) z. B. *Keller, A.*, Makrom. Chem. **34**, 1 (Oktober 1959).

2) z. B. *Stuart, H. A.*, Kolloid-Z. **165**, 3 (1959).

3) z. B. *Eppe, R., E. W. Fischer* und *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **34**, 721 (1959); *Fischer E. W.*, Z. Naturforschg. **129**, 753 (1957).

4) *Dolmetsch, H.*, Papier **3/4**, 152 (1957).

5) *Kämpf, G.*, Kolloid-Z. **172**, 150 (1960).

6) *Dolmetsch, H.*, Papier **3/4**, 52 sowie **7/8**, 145 (1957), ferner **3/4**, 37 (1959); Svensk Pappers Tidn. **2**, 50 (1957).

7) Mündliche Mitteilung von Prof. *J. Juilfs* (Krefeld).

Buchbesprechungen

Handbuch der Physik, Band VI: Elastizität und Plastizität. Herausgegeben von *S. Flügge*-Marburg/Lahn. VII, 642 Seiten mit 254 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 145,—. (Subkriptionspreis bei Abnahme des gesamten Handbuches DM 116,—.)

Der erste Beitrag von *I. N. Sneddon* und *D. S. Berry* bringt eine Darstellung der Grundlagen der klassischen Elastizitätstheorie, der Zusammenhänge zwischen Spannungs- und Deformationstensor im Rahmen der Gültigkeit des *Hooke*schen Gesetzes für den isotropen Körper, die Berechnung für eine Reihe von Problemen wie Durchbiegung und Torsion eines Balkens. Anschließend werden zunächst die zweidimensionalen, die dreidimensionalen Probleme der Elastostatik behandelt, dann die dynamischen Probleme, insbesondere die Ausbreitung elastischer Wellen.

In dem zweiten Beitrag von *H. T. Jessop* wird das photoelastische Verhalten zunächst auf Grund des *Brewster*schen Gesetzes und die Analyse von Spannungsfeldern betrachtet. Der zweite Teil beschreibt die Möglichkeiten der experimentellen Durchführung, gibt auch die zur Verfügung stehenden Materialien und ihre Eigenschaften an und bringt Beispiele sowohl zwei- als auch dreidimensionaler Analysen. Auch die Methode der Untersuchung der Streuung bei polarisierter Einstrahlung wird behandelt. Der Abschnitt schließt mit einer Reihe praktischer Anwendungsbeispiele und mit einem Ausblick.

A. M. Freudenthal und *H. Geiringer* behandeln die mathematischen Theorien des inelastischen Kontinuums. Eine Deformation wird im allgemeinen nicht reversibel und rein elastisch sein, es wird mechanische Energie zum Teil dissipiert. In dieses Kapitel fällt die Behandlung der Relaxationserscheinungen, der Viskoelastizität, des plastischen Körpers, reinplastisch und viskoplastisch, die nichtlinearen Effekte, d. h. Abhängigkeit der Moduln und Viskositäten von vorausgehenden Deformationen. Unter anderem werden *Mohr*scher Spannungskreis, Ausbildungen von Fließzonen und Kegeln, Ablauf von Schockwellen usw. diskutiert. Man findet Bruchfiguren, wie sie sich beim Pressen von Platten aus den Gleitlinien ableiten lassen. Man findet die Auswirkung von Grenzbedingungen, von Ecken und Kerben auf Verformung und Bruch, insgesamt eine große Zahl von Problemen, denen man beim Verformen von fester Materie mit großen Kräften begegnet.

Der folgende Abschnitt, geschrieben von *M. Reiner*, ist der Rheologie gewidmet. *Reiner* versucht zunächst das Gebiet zu umreißen und unterteilt es in phänomenologische Erscheinungen, in Makro- und Mikrorheologie. Er bespricht die verschiedenen Modellkörper, ausgehend vom *Hooke*schen Körper und *Newton*scher Flüssigkeit und diskutiert an Hand weiterer Modelle die möglichen Zeiteffekte. Unter Phänomenen höherer Ordnung wird Strukturviskosität, Kautschukelastizität in linearer und tensorieller Weise behandelt, der *Weißenberg*-Effekt auf Grund der Querviskositäten besprochen, der *Maxwell*-Körper diskutiert. In der anschließenden Mikrorheologie wird nunmehr auf Zusammenhänge rheologischer Effekte mit Strukturen im einzelnen eingegangen. Ein rheometrischer Abschnitt beschließt diesen Beitrag.

Den Bruch behandelt *G. R. Irwin*. Ausbildung und Ausbreitung, Zusammenhang mit Strukturstörungen usw. werden diskutiert. Hier ist erstaunlicherweise keine der Arbeiten von *Smekal* oder *Schardin* erwähnt.

Ein letzter Abschnitt von *A. M. Freudenthal* behandelt das komplexe Phänomen der Ermüdungserscheinungen, zu dem auch die Verfestigung durch Dauerverformung zu rechnen ist. Es gibt hierüber statistische Theorien, insbesondere auch die Beobachtung über die Speicherung der Ermüdungseffekte.

Der vorliegende Band läßt in seinem Abgleich und der guten Abgewogenheit der Kapitel überall die regelnde Hand des Herausgebers *S. Flügge* erkennen. Es sind alle wesentlichen Probleme des Deformationsverhaltens der festen Materie in ihm behandelt, und man spürt, daß die einzelnen Bearbeiter ihre Gebiete souverän beherrschen. So stellt auch dieser Band ein ausgezeichnetes vollständiges und unentbehrliches Nachschlagewerk dar. Der Verlag sorgte für vorzügliche Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Physical Methods of Organic Chemistry (Physikalische Methoden der organischen Chemie). Von *A. Weissberger*-Rochester, N. Y. (Technique of Organic Chemistry, Vol. I) 3. Auflage (New York 1959–1960, Interscience Publishers, Inc.). **Teil I:** XII, 894 Seiten mit 209 Abb. und 75 Tab. Preis: geb. $ 24.50. **Teil II:** XII + S. 895–1797 + Index S. I–1 bis I–21 mit zahlr. Abb. und Tab. Preis: geb. $ 24.50. **Teil III:** XII + S. 1799–2634 mit zahlr. Abb. und Tab. Preis: geb. $ 24,50. **Teil IV:** XII + S. 2635–3539 mit zahlr. Abb. und Tab. Preis: geb. $ 26.—.

Das unverhältnismäßig rasche Erscheinen einer dritten Auflage ist nicht nur begründet durch die laufende Weiterentwicklung, durch eine in einzelnen Teilgebieten sogar stürmische Entwicklung neuer physikalischer Methoden für die organische Chemie. Es zeigt vielmehr auch die große Wertschätzung, die das Buch erfahren hat. Eine besondere Empfehlung würde sich damit eigentlich erübrigen.

Da jedoch gegenüber der vorangehenden Auflage wesentliche Umordnungen des Stoffes und eine Reihe Ergänzungen vorgenommen wurden, sei hier einiges zu der Neuauflage gesagt.

Die früher in Teil III der zweiten Auflage als Ergänzung geführten Kapitel wurden jetzt sinnvoll eingeordnet. Damit enthält nunmehr Teil I im wesentlichen die Bestimmungsmethoden der thermischen und thermodynamischen Größen, dazu die Messung von Viskosität, Dichte, Teilchengröße, Oberflächenspannung, einen Abschnitt über das Wägen und einleitend zwei wichtige Abschnitte über automatische Kontrolle und Registrierung.

Der Teil II bringt im Anschluß an Diffusion und Ultrazentrifuge die optischen Meßmethoden einschließlich Kristallanalysen und Morphologie, sowie Licht-, Röntgen- und Elektronenmikroskopie, Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstreuung.

Der Teil III behandelt sichtbare Ultraviolett- und Ultrarotspektroskopie und andere mit Doppelbrechung (elliptische und Rotationsdoppelbrechung, *Kerr*- und *Faraday*-Effekt) zusammenhängende Meßmethoden. Er endet mit den Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der dielektrischen Verluste einschließlich ihrer Auswirkung auf Dipolmomente.

Im Teil IV sind neben den älteren Gebieten der Potentiometrie, Konduktometrie, Überführungszahlen, Elektrophorese, Polarographie die jüngeren Gebiete der Mikrowellenspektroskopie, der Kern- und Elektronenresonanz aufgenommen. Hinzu kommt ein Kapitel über Radioaktivität und Massenspektrometrie.

Damit wird der Gesamtbereich ergänzt durch einige Kapitel, die bisher überhaupt nicht oder kurz – innerhalb anderer – enthalten waren, eben Kontrolle und Registrierung, *Kerr*-Effekt, *Faraday*-Effekt usw. Andere Kapitel wurden unterteilt wie vor allem weitere Kapitel der Optik. Teilweise haben auch die verantwortlichen Autoren gegenüber früher gewechselt.

Es ist wohl klar, daß bei einem solchen umfangreichen Kompendium einige Wünsche für später offen bleiben. So dürften einige sehr neue Entwicklungen der Kalorimetrie wohl in der nächsten Auflage Berücksichtigung finden. Aus dem Kapitel: Monomolekulare Filme, das allerdings sehr kurz gehalten ist, dürfte die neuere Automatisierung der Messungen, z. B. eingeführt von *S. Heller*, zukünftig erwähnt werden. Im Anschluß an das Kapitel über Viskosität wäre zweifellos ein Kapitel zu begrüßen, das z. B. das dynamische Relaxationsverhalten der Polymeren behandelt als eine immer wichtiger werdende Charakterisierung dieser Stoffe, die an Bedeutung gewinnt.

Bei einer Beurteilung des Werkes ist natürlich zu berücksichtigen, daß manche der hier offensichtlich fehlenden Gebiete wie Destillation, Adsorption, Reaktionsgeschwindigkeiten, Chromatographie, Katalyse in den übrigen neun Bänden in extenso abgehandelt werden. Sicher ist, daß dieser erste vierteilige Band der „Physikalischen Methoden der organischen Chemie" nicht nur eindrucksvoll zeigt, in welchem großen Ausmaß der Chemiker heute physikalische Untersuchungen und die Physik der Molekülstrukturen für seine Zwecke anwendet und wie unentbehrlich und vor allem nutzbringend und zeitsparend Kenntnisse und Anwendung dieser Methoden für ihn sind, sondern auch, daß es dem Herausgeber gelungen ist, eine Zusammenstellung aus der Feder erstklassiger Fachleute zu arrangieren, die eine rasche Information und eine gute Einführung in die Möglichkeiten erlaubt. *F. H. Müller* (Marburg/Lahn)

The Defect Solid State (Fehlstellenverhalten von Festkörpern). Von *T. J. Gray, D. P. Detwiler, D. E. Rase, W. G. Lawrence, R. R. West* und *T. J. Jennings*. VII, 511 Seiten mit 120 Abbildungen und 20 Tabellen (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 11.—.

Das Gebiet der Festkörperphysik erhielt in den letzten Jahren nicht nur eine laufend steigende Bedeutung für technische Anwendungszwecke, es steht vielmehr auch wieder stärker im Mittelpunkt wissenschaftlicher Forschung. Es hat sich gezeigt, daß für physikalische Eigenschaften die geringfügigen Störungen und Beimischungen – letztere als Fremdatome in analytisch kaum nachweisbaren Spuren – maßgebend sind. Die Abweichungen vom Idealzustand der Gitterstruktur bedingen gewisse Verhaltensweisen des Festkörpers, man könnte sie ohne derartige Betrachtungen nicht erklären.

Die Kenntnis der Bedeutung von Verunreinigung durch Gitterdefekte liegt schon weiter zurück. Wesentlich aber ist es, daß sich erhebliche Fortschritte zu einer quantitativen oder mindestens halbquantitativen Diskussion in den letzten Jahren ergeben haben.

Es war natürlich ein gewisses Wagnis, von einem derartigen in stürmischer Entwicklung befindlichen Gebiet eine Darstellung zu versuchen. Daß dieses Wagnis nicht umsonst eingegangen wurde, zeigt jedoch schon die Tatsache, daß trotz der durch Umstände etwas verzögerten Besprechung dieses Buches es noch immer als ausgezeichnete Einführung in die gesamte Problematik empfohlen werden kann.

Das Thema wurde von vornherein in einem sehr weiten Rahmen gefaßt. Man mag in erster Linie an Gitterdefekte z. B. des *Frenkel*schen oder *Schottky*schen Typs denken oder eben an Einlagerungen von Fremdatomen, schließlich auch an Gitterversetzungen. Hier sind jedoch außerdem einbezogen: die Diskussion von angeregten Zuständen, Zwischengitterelektronen und Elektronenlöcher und sogar die energetischen Schwankungen durch die im Gitter laufenden Schallquanten, Phononen.

Im Anschluß an die Einführung, verfaßt von *T. I. Gray*, behandelt dieser selbst die Halbleiter, die in einem zweiten Abschnitt durch theoretische Aspekte von *D. P. Detwiler* ergänzt werden. Es folgen weitere Abschnitte von *Gray* über Diffusion, Sinterung und Reaktion im festen Zustand, über Korrosion, magnetische Eigenschaften und den Zusammenhang von Defektstruktur und Katalyse. Den etwas knappen Artikel über das dielektrische Verhalten von *Detwiler* würde man gern – vor allem durch experimentelles Material – ergänzt sehen. Phasengleichgewichte, auch für kompliziertere Systeme, werden von *D. E. Rase* gebracht. Hier könnte man die heute interessanten Ergänzungen aus dem Gebiet der Hochpolymeren an partiell kristallinen und weichgemachten Systemen in einer kommenden Auflage ergänzen. Das Gebiet der Keramiken (*W. G. Lawrence*) und der intermetallischen Verbindungen (*Detwiler*) beschließt die Behandlung der Eigenschaften von Systemen. Eine nicht unwesentliche und interessante Ergänzung aber stellt das Schlußkapitel von *R. R. West* und *T. J. Jennings* dar, hauptsächlich der Differentialthermoanalyse und der Mikrowägetechnik gewidmet.

Ein Werk mit so weit gespanntem Thema kann die Kenntnisse der einzelnen Gebiete naturgemäß nicht erschöpfend bringen. Die Autoren handeln in Übereinstimmung mit der offenbar allgemein verbreiteten Ansicht, daß die Festkörperphysik nur das anorganische Material sowie Zustände mit relativ geringer Störstellenkonzentration und einem sonst weitgehend regelmäßigen Gittergrundgerüst betrifft. So sind die Keramiken noch einbezogen, aber die anorganischen Gläser schon ausgelassen worden. Auch bei Polymeren zeigt die Entwicklung immer stärker, daß mindestens teilweise analoge Gesetzmäßigkeiten, wenngleich mit den für dieses Gebiet üblichen Komplikationen durch Nichtlinearität und durch Überlagerungen, für das Verhalten im festen Zustand eine maßgebende Rolle spielen. Der Rezensent würde sich wünschen, daß auch diese Gebiete, für die allerdings das im Vorwort des Buches Gesagte besonders stark zutreffen mag (nämlich die stürmische Weiterentwicklung und der erste Beginn des Verständnisses der Vorgänge), sich aber immerhin quantitative Ansätze jetzt schon abzeichnen, künftig einbezogen werden. Diese letzte Bemerkung soll das Urteil über das Buch als ausgezeichnete Einführung in das Gebiet jedoch auf keine Weise schmälern.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Die Chemie der Kunststoffe. Von *K. Hamann*-Stuttgart, unter Mitarbeit von *W. Funke* und *H. D. Hermann* (Sammlung Göschen, Band 1173) 143 Seiten mit 7 Abbildungen und 6 Tabellen (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.) Preis: kart. DM 3,60.

Das kleine Heft ist äußerst nützlich. Es bietet einen vorzüglichen Überblick über die Chemie der Makromoleküle, ohne sich in theoretische Einzelheiten oder die Aufzählung aller bis heute hergestellten Makromoleküle zu verlieren.

Am ausführlichsten werden die Synthesemöglichkeiten makromolekularer Stoffe beschrieben, die in die Grundreaktionsarten Polykondensation, Polymerisation und Polyaddition unterteilt werden. Für alle Reaktionsarten werden wenige, gut gewählte Beispiele angeführt.

Einige Abschnitte behandeln die Grundtatsachen der Kinetik von Polymerisationsreaktionen und der Copolymerisation; die Bedeutung des Copolymerisationsparameters wird erläutert.

In dem Abschnitt über die Konstitution makromolekularer Stoffe wird die sterische Anordnungsmöglichkeit der Monomeren im Makromolekül sowie die Frage der Endgruppen und Fremdgruppen behandelt. Die Molekulargewichtsbestimmungsmöglichkeiten werden qualitativ besprochen und der Unterschied von Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts verdeutlicht.

Der chemische Aufbau der wichtigsten natürlichen makromolekularen Substanzen wird beschrieben. Im letzten Abschnitt finden sich Beispiele von Reaktionen an Makromolekülen, wie polymeranaloge Umsetzungen, Abbaureaktionen, Vernetzungsreaktionen.

Das Buch ist äußerst anschaulich, klar und leicht verständlich geschrieben. Um es noch einmal klar herauszustellen: Man findet in dem vorliegenden Buch kein Nachschlagewerk, um die Eigenschaften aller möglichen Kunststoffe festzustellen, sondern ein einfaches, sehr kurzgefaßtes Lehrbuch über die Grundlagen des Gebietes der makromolekularen Chemie. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Der Aufbau der Kunststoffe und deren wichtigste Anwendungsformen. Von *H. Orth*-Basel. Fünffarbige Übersichtstafel, Format 110 × 180 cm. 3. Auflage. (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: unaufgezogen DM 12,—, mit Kunststoffolie überzogen DM 17,50.

In einer sehr sorgfältig ausgearbeiteten Tafel wird der Zusammenhang von niedermolekularen Zwischenprodukten zu den insgesamt bekannten Kunststoffen dargestellt, letztere unterschieden in Polymerisate, Polykondensate und Polyaddukte. Einbezogen sind die abgewandelten Naturstoffe mit Ausgang von Holz, Eiweiß und Kautschuk. Die etwa $2^1/_2$ m große Tafel ist in den Einzelheiten sehr gut und eingehend durchgearbeitet. Gedacht ist sie für didaktische Zwecke in Schulen und auf Universitäten. *F. H. Müller* (Marburg/Lahn)

Plastics Today (Kunststoffe heute). Von *A. Allcott*. XI, 115 Seiten mit 10 Abbildungen und 16 Bildtafeln (In der Sammlung: "The Pageant of Progress") (London 1960, Oxford University Press). Preis: geb. 18 s.

Das Büchlein behandelt in 18 kurzen Kapiteln Aufbau, Verarbeitung und Anwendung aller wichtigen Kunststoffe, natürlichen und synthetischen Kautschuk, Chemiefasern. Dem englischen Titelwort entsprechend wird auf Beziehungen zwischen dem plastischen Verhalten der Polymeren und dem von Bitumen, Schellack, keramischen Materialien und Brotteig hingewiesen.

Die Sammlung, in der das Buch erschienen ist, ist der gemeinverständlichen Darstellung praktischen Fortschritts gewidmet. Dementsprechend bringt es Grundwissen über „Plastics" korrekt und klar, knapp und dabei doch, auch hinsichtlich neuerer Entwicklungen, recht vollständig. Das Schlußkapitel enthält eingehende Informationen des British Plastics Institute über Ausbildungswege und Aussichten des technischen Führungsnachwuchses für die Kunststoff-Industrie. Dem jugendlichen britischen Leser, für den das Buch in erster Linie bestimmt ist, sind diese sicher sehr wertvoll. Der Preis erscheint uns im Hinblick auf den Zweck des Buches hoch, allerdings ist es gut ausgestattet und solid in Leinen (nicht in Kunststoff) gebunden. *H. Saechtling* (Frankfurt)

Quantum Mechanics (Quantenmechanik). Von *H. A. Kramers*-Leyden. XVI, 496 Seiten mit 11 Abbildungen (Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Co.). Preis: geb. hfl. 45.—.

Im Jahre 1937 erschienen im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik zwei Beiträge des holländischen Theoretikers *H. A. Kramers* unter den Titeln „Die Grundlagen der Quantentheorie" und „Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung". Beide zusammen bildeten damals die vielleicht tiefgründigste zusammenhängende Darstellung der Quantentheorie, vermutlich infolge des Zusammentreffens eines hervorragenden Autors, der selbst entscheidend zur Entwicklung der Theorie beigetragen hatte, mit einem außerordentlich günstigen Zeitpunkt, runde 10 Jahre nach der Grundlegung der Quantenmechanik. Während in den ersten Jahren zugleich mit den umwälzenden physikalischen Ideen auch ein neues mathematisches Rüstzeug auf die Physiker eindrang, sind diese Dinge hier bereits klar geschieden, und der mathematische Gedanke ist dem physikalischen bewußt als Werkzeug untergeordnet, ohne durch sein Eigenleben vom physikalischen Kern abzulenken.

Dies sind vielleicht einige Gründe dafür, daß *Kramers* Darstellung, verglichen mit mancher nur wenig älteren, auch heute nach zwanzig Jahren noch so erstaunlich frisch wirkt: Hier war zum erstenmal der Punkt erreicht, wo auf dem neuen Gebiet ein klassisches Werk geschrieben werden konnte, das eine größere Lebensdauer als die vorhergehenden erreichte. So bringt die von dem rührigen holländischen Verlag vorgelegte englische Neuausgabe nicht nur eine Dankesschuld zum Ausdruck, welche wir Physiker dem verstorbenen Leydener Theoretiker als einem Großen unserer Wissenschaft schulden, sondern sie macht eine, auch mit heutigen Maßstäben gemessen, noch immer hervorragende Darstellung der angelsächsischen Welt zugänglich. Dabei ist der ursprüngliche deutsche Text von einem hervorragenden Theoretiker der jüngeren holländischen Generation, *D. ter Haar*, nicht nur sauber übersetzt, sondern gelegentlich verbessert oder durch geringfügige Ergänzungen (z. B. den Begriff der „interaction representation", S. 162) der Weiterentwicklung angepaßt.

Die Ausstattung des Werkes ist vorzüglich. Ein besonders guter Gedanke war es zweifellos, daß der Verlag den ersten Teil des Werkes (unter dem Titel „The Foundations of Quantum Theory") als Lehrbuch getrennt herausgegeben hat, da er im wesentlichen den normalen Unterrichtsstoff von Kursvorlesungen enthält. *S. Flügge* (Marburg/L.)

Rheology, Theory and Applications, Vol. 2 (Rheologie, Theorie und Anwendungen, Band 2). Herausgegeben von *F. H. Eirich*-Brooklyn, N. Y. XIII, 591 Seiten mit 290 Abbildungen, 5 Tafeln und 52 Tabellen (New York 1958, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 18.—.

Der vorliegende zweite Band dieser Sammlung bringt in einem ersten Beitrag von *H. Leaderman* zunächst eine Übersicht über viskoelastische Phänomene amorpher Polymerer, über Kriechen und Relaxation, dynamisches Verhalten, Modelle und Spektren. Die Spannungsrelaxation einschließlich Spannungsdoppelbrechung, Mastercurves und auch der chemischen Spannungsrelaxation behandelt *A. V. Tobolsky. T. Ree* und *H. Eyring* bringen anschließend gemeinsam eine Darstellung der Viskosität und Diffusion auf Grund der reaktionskinetischen Theorie, in der auch anomale Fließerscheinungen behandelt werden. Die Rheologie der organischen Gläser von *R. Buchdahl*, insbesondere irreversible Effekte dabei, und die des unvulkanisierten Gummis und anderer Rohelastomeren einschließlich der Meßtechnik betrachtet *M. Mooney*. Zwei weitere Abschnitte von *E. B. Atkinson* und von *R. Meredith* behandeln das Verhalten von Cellulose und ihrer Derivate im besonderen und der Fasern allgemein. Die Kapitel über Gelatine (*A. G. Ward* und *P. R. Saunders*) und die Asphalte (*R. N. I. Saal* und *I. W. A. Labout*) beenden die Beiträge, die jeweils die Eigenschaften gewisser Materialklassen zum Thema haben.

Es folgen noch Abschnitte über mechanische Eigenschaften des Erdinneren von *B. Gutenberg*, über die experimentelle Technik der Messungen der Viskoelastizität von *J. D. Ferry*, über Meßtechnik mit Kapillar- und Rotationsviskosimetern von *B. A. Toms* und über die Goniometrie vom Fließen und Bruch von *A. Jobling* und *I. E. Roberts*.

Auch dieser Band, dessen Abschnitte von ersten Fachkennern der betreffenden Themen abgefaßt wurden, hat als Kompendium des Gebietes der Rheologie den gleichen hohen Wert wie der 1. Band.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Rheology, Theory and Applications, Vol. 3 (Rheologie, Theorie und Anwendungen, Band 3). Herausgegeben von *F. H. Eirich*-Brooklyn, N. Y. XVI, 680 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 21.—.

Der Band III vervollständigt die Behandlung rheologischer Probleme vornehmlich auf dem Gebiet zusammengesetzter Systeme. Beginnend mit der Behandlung der verdünnten Polymerenlösung durch *B. H. Zimm* (Abschnitt I) wird im Abschnitt III die Veränderung der Fließeigenschaften durch die Auswirkung elektrischer Ladung diskutiert (*B. E. Conway* und *A. Dobry-Duclaux*). Dabei stehen sowohl makromolekulare Lösungen mit ionisierbaren Gruppen in den Molekülen wie allgemein Elektrolyte und Suspensionen geladener Teilchen zur Debatte (elektroviskose Effekte). Das dazwischenliegende Kapitel II diskutiert die verschiedenen Arten von Viskosimetern und ihre Funktion auch für *rheologisch nicht mehr einfache* Substanzen. Die weiteren Kapitel (ab IV) behandeln „gröbere" Mischungen, die Latices (*S. H. Maron* und *I. M. Krieger*), die Druckfarben (*A. C. Zettlemoyer* und *R. R. Myers*), die Pasten und Farben (*R. N. Weltmann*), Sand/Wasser- und Ton/Wasser-Gemische (*W. A. Weyl* und *W. C. Ormsby*), die Rheologie der anorganischen Gläser (*W. A. Weyl*), die Rheologie von Beton und Baustoffen (*M. Reiner*). Den Abschluß bilden die Abschnitte über Deformation kristalliner und vernetzter Polymerer (*I. L. Hopkins* und *W. O. Baker*), besonders an Polyäthylen, Polyamid und Hartgummi behandelt, das viskose Verhalten in Grenzflächen (*D. W. Criddle*), Klebstoffe (*A. Bondi*), Rheologie der Adhäsion (*J. J. Bikerman*), Schmelzviskosität (*C. E. Beyer* und *R. S. Spencer*), die Rheologie des Spinnprozesses (*B. R. Roberts*) und die Vorgänge in den Schnecken (*W. L. Gore* und *J. M. McKelvey*).

Mit diesem III. Band liegt ein in Ausführung und Ausstattung vorzügliches Kompendium über das Gesamtgebiet der wesentlichsten rheologischen Phänomene vor. Es ist dem Geschick und der Sachkenntnis des Herausgebers *F. R. Eirich* zu danken, daß dieses Handbuch entstand.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Rheology (Rheologie). Sonderheft des Journal of the Japanese Society for Testing Materials **9**, Nr. 79 (1960). Vorträge der 8. Jahrestagung der Japanischen Rheologen-Gesellschaft. 134 Seiten.

Die japanischen Rheologen halten in Zusammenarbeit mit der Chemischen Gesellschaft Japans, der Physikalischen Gesellschaft Japans, der Gesellschaft für Polymerenforschung Japans und der Japanischen Gesellschaft für Materialprüfung jährlich ein Symposium der Rheologie ab. Die Ergebnisse werden in einem Sonderheft der Zeitschrift der Japanischen Gesellschaft für Werkstoffprüfung veröffentlicht. Die Texte sind in japanischer Sprache gedruckt, doch findet man zu jeder Arbeit eine englische Zusammenfassung. Das Heft gibt eine instruktive Übersicht über die große Aktivität der japanischen Kollegen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

The Organization of Cells and other Organisms (Die Organisation von Zellen und anderen Organismen). Von *L. E. R. Picken*-Cambridge. XXXIII, 629 Seiten mit 132 Abbildungen und 32 Tafeln (London 1960, Oxford University Press). Preis: geb. 84 s.

Diese Kompilation unter bevorzugter Anführung anglo-amerikanischer Forschungen und solcher der makromolekularen Chemie wendet sich an postgraduierte Studenten und tätige Forscher mit einer modernen Morphologie und physikalischen Chemie der Zelle. Hinsichtlich der 77 Seiten füllenden Bibliographie (die zugleich als Autorenregister zu verwenden ist) wird keine Vollständigkeit erstrebt, ja nicht einmal eine kritische Auswahl versprochen. Dafür ist der als Ziel gesetzte Rahmen des Buches zum mindesten ungewöhnlich und bedarf einiger Besinnung. Nicht allein die Zelle wird als eigener Organismus genommen, auch Bakterien und Viruskörper werden als Organismen behandelt und der Begriff selbst auf die leblose Materie ausgedehnt. Wo nur angängig, wird auf Wandlungen im Begriffsinhalt aufmerksam gemacht, und gern befaßt sich Verf. mit als hypothetisch zugestandenen Auffassungen und sieht darin keine Gefahr oder doch nur für jene, denen Wissenschaft absolute Wahrheit bedeutet. Straffe Gliederung des Stoffes und knappe Behandlung und Übersichtlichkeit sind vorbildlich, so daß leicht ein Überblick über die 10 Kapitel des Werkes gegeben werden kann. Grundlegend für das bearbeitete Thema sind vor allem die drei ersten Kapitel. Das erste beginnt mit der Darlegung des Zellbegriffes früherer und neuerer Zeit, stellt die „Lebenseinheit" der Zelle den Bakterien und Viren gegenüber und zieht diese drei Weseneinheiten im Begriff der „Organismen" zusammen, erörtert aber auch als Antithese die einander „reziproken" Begriffe Struktur und Funktion, die enzymatische Katalyse als Wirkungsprinzip und die Kuppelung der Reaktionen. Je ein weiteres Kapitel befaßt sich mit der morphologischen und physiko-chemischen Organisation der Viren, der Bakterien und Spirochaeten, des Zellkerns, des Cytoplasmas und seiner morphologischen Anteile (Mitochondrien, Chloroplasten, Pyrenoide, Chromoplasten, Dotterplättchen und -körnchen, *Golgi*-Apparat usw.), während das 7. Kapitel über fibrilläre Strukturen, wie Axoplasma und Muskulatur, überleitet zu Kapiteln über Zelloberflächen und Membranen, Interzellularsubstanzen (Kollagen, Cellulose, Chitin) und entwicklungsphysiologische Betrachtungen (Entstehung der Vielzelligkeit) und eine Rückschau den nicht ganz lückenlosen Gang der Mitteilungen beschließt. Erwähnenswert sind die leicht verständliche Sprache und die Erleichterung des Verständnisses durch viele Schemata der leptonischen Baupläne, wie denn auch die ständige Bezugnahme auf elektronenoptische Befunde das Buch auszeichnet, wohingegen andere Methoden zur Leptonik weit mehr zurücktreten. Ist das Buch auch nicht speziell für den Kolloidiker verfaßt, so geht es doch in den physiko-chemischen und makromolekularen Grundlagen der Organisationsformen einschlägigen Fragen nicht aus dem Wege, ja über die kolloiden Eigenschaften des Interphasenkernes und die Rheologie des Cytoplasmas finden sich eigene Abschnitte, die, soweit ich gesehen, die ihm gewohnten Termini korrekt anwenden. Daher wird das mit einem Register der Sachgegenstände (82 Spalten) schließende Werk sicher auch dem Kolloidforscher dienen können. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Chapman, R. F.-Philadelphia: **Separation Processes in Practice.** V, 209 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, Reinhold Publishing Corp.). Preis: geb. $ 4.95.

Daniels, F.-Wisconsin und *R. A. Alberty*-Wisconsin: **Physical Chemistry, 2. Auflage.** X, 744 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 8.75.

Dechema Monographien Band 38, Nr. 579–599. **Beiträge zur Entwicklung des chemischen Apparatewesens.** 404 Seiten mit 210 Abbildungen und 32 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: brosch. DM 35,—.

Ferry, D.: **Viscoelastic Properties of Polymers.** XX, 482 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 15.00.

Frost, A. A. und *R. G. Pearson*-Evanston, Ill.: **Kinetics and Mechanism – A Study of Homogeneous Chemical Reactions, 2. Auflage.** IX, 405 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 11.00.

Green, A. E.-New Castle und *J. E. Adkins*-Nottingham: **Large Elastic Deformations and Non-Linear Continuum Mechanics.** XIII, 348 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1960, Oxford University Press). Preis: geb. 55 s.

Greenstein, J. P.-Bethesda und *M. Winitz*-Bethesda: **Chemistry of the Amino Acids. Vol. I.** XXI, 760 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, John Wiley & Sons). Preis: $ 100.00 (3 Bände).

Greenstein, J. P.-Bethesda und *M. Winitz*-Bethesda: **Chemistry of the Amino Acids Vol. II.** XI, 763–1816 b Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 100.00 (3 Bände).

Greenstein, J. P.-Bethesda und *M. Winitz*-Bethesda: **Chemistry of the Amino Acids. Vol. III.** XIII, 1819 bis 2872 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 100.00 (3 Bände).

Junghahn, L.-Aachen: **Untersuchungen über die Krustenbildung an metallischen Werkstoffen. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen.** 92 Seiten mit 44 Abbildungen und 4 Tabellen (Köln und Opladen 1960, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 27,25.

Linskens, H. F.-Nijmegen und *L. Stange*-Köln: **Praktikum der Papierchromatographie.** VIII, 51 Seiten mit 27 Abbildungen und 14 Tabellen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1961, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 9,80.

Loeb, A. L.-Massachusetts, *J. Th. G. Overbeek*-Utrecht und *P. H. Wiersema*-Utrecht: **The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle.** 375 Seiten (Cambridge 1961, M. I. T. Press). Preis: geb. $ 10.

Mahr, C.-Marburg: **Anorganisches Grundpraktikum. 2. neubearbeitete Auflage.** XI, 421 Seiten mit 82 Abbildungen und mehreren Tabellen (Weinheim 1961, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 28,—.

Pouchlý, J. und *Ivan Vavruch*: **Physikalische Chemie kolloider Zustände.** 335 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Prag 1960, Staatsverlag für technische Literatur). Preis: geb. Kcs 33.50.

Prigogine, I.-Brüssel: **Advances in Chemical Physics Vol. III.** IX, 372 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, Interscience Publ., Inc.). Preis: geb. $ 11.50.

Scheludko, A.-Sofia: **Kolloidchemie.** 332 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Moskau 1961, Verlag für ausländische Literatur). Preis: 1 Rubel 27 Kop.

Suito, E.: **The World through the Electron Microscope, Chemistry Edition 1960.** XV, 65, X Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Tokyo 1960, Japan Electron Optics Laboratory Co.). Ohne Preisangabe.

de Vries, L.: **Wörterbuch der Textilindustrie, Bd. 1, Deutsch-Englisch.** 386 Seiten (Wiesbaden 1959, Oscar Brandstetter Verlag). Preis: geb. DM 23,—.

de Vries, L.-Jowa und *O. H. Luken*-New York: **Wörterbuch der Textilindustrie, Band II, Englisch-Deutsch.** 386 Seiten (Wiesbaden 1959, Oscar Brandstetter Verlag). Preis: geb. DM 23,—.

Woelm-Mitteilungen AL 9. **Aluminiumoxide Woelm zur Chromatographie, ausgewählte Literatur.** 32 Seiten (Fa. M. Woelm, Eschwege). Ohne Preisangabe.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Brown, W. R. (Dept. of Chem., Univ., Manchester, Großbritannien). **Gesamtheiten von konstantem Druck in der statistischen Mechanik.** (Mol. Physics **1**, 68–82, 1958.)

Beschreibung einer neuen statistischen Methode, um die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems direkt als Funktionen des Druckes zu erhalten. Diese unterscheidet sich von der von *Guggenheim* entwickelten Methode darin, daß die Glieder der repräsentativen Gesamtheit als im konstanten mechanischen Gleichgewicht mit dem Außenraum stehend betrachtet werden. Die quantenmechanischen und die klassischen Theorien der „kleinen" mikrokanonischen und kanonischen Gesamtheiten von Systemen bei konstantem Druck werden betrachtet, und es wird gezeigt, daß diese zu begründeten Ergebnissen für ideale und nichtideale Gase, sowie für hypothetische eindimensionale Systeme führen. Aus der Theorie folgt direkt, daß die statische Kompressibilität eines molaren Systems im wesentlichen positiv ist. Eine weitere Methode wird angegeben, die zu einer befriedigenderen Form der Gleichung von *Guggenheim* führt; die Beziehung zwischen den beiden Methoden wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Ash, R. u. *D. M. Grove* (Queen Mary Coll., London, Großbritannien). **Der Gasfluß in porösen Medien bei niederen Drucken. 1. Mitt.: Der Fluß in porösen keramischen Stoffen.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1357–1371, 1960.)

Gasdurchflußversuche nahe bei Zimmertemperatur wurden bei niedrigem Druck an einem Keramikzylinder von 0,3 cm Durchmesser und 50 cm Länge ausgeführt. Eingesetzt wurden inerte Gase, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Äthan, Kohlendioxid und Schwefeldioxid. Bei den höchsten angewandten Drucken (etwa 30 cm Hg) wurde ein viskoser Durchfluß beobachtet, unterhalb 2 cm Hg trat ein molekularer Strom auf. Permeabilitäten nach *Poiseuille* und *Knudsen* wurden berechnet und benutzt, um den Porenradius und die spezifische Oberfläche nach den Methoden von *Adzumi*, *Carman* und *Arnell* sowie *Kraus* und *Ross* zu bestimmen. Die Poreneigenschaften wurden außerdem noch nach *Barrer* bestimmt. Alle Ergebnisse werden mit der Oberflächengröße verglichen, die aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme nach der Standardmethode von *Brunauer*, *Emmett* und *Teller* ermittelt wurde. Für permanente Gase wurde festgestellt, daß das Produkt der Permeabilität im stationären Zustand und der Zeitabhängigkeit im laufenden Zustand im unteren Druckbereich im wesentlichen konstant bleibt. Schwefeldioxid weicht hiervon sehr stark, Kohlendioxid nur schwach ab. Es lassen sich gute Aussagen über Adsorptionsvorgänge machen.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Ford, T. F. (Diary Products Labor., Eastern Utilization Res. and Develop. Div., Agricult. Res. Serv., U.S. Dept. of Agriculture, Washington, D. C., USA). **Beziehungen zwischen Viskosität und Konzentration sowie Fließfähigkeit und Konzentration für Suspensionen kugelförmiger Teilchen in Newtonschen Flüssigkeiten.** (J. Physic. Chem. **64**, 1168–1174, 1960.)

Nach *Bingham* und *Treffers* soll die Kurve der Fließfähigkeit gegen die Konzentration aufgetragen über große Konzentrationsbereiche weitgehend linear sein, während die entsprechende Viskositätskurve immer gekrümmt ist. Nach einer Gegenüberstellung der Beziehungen für die relative Viskosität von *Einstein* mit der linearen Gleichung für die relative Fließfähigkeit wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß die bisherigen theoretischen und empirischen Gleichungen mit der letzteren weit besser in Übereinstimmung zu bringen sind. Sie beschreibt als Annäherung den Fluß von Suspensionen starrer Kugeln in *Newton*-Flüssigkeiten bei niederen und mittleren Konzentrationen. Experimente von *Robinson*, *Leviton*, *Rhodes* und *Eilers* mit Suspensionen von Glaskugeln mit 10–30 μ Durchmesser in verschiedenen Motorölen, in fettfreier Milch, Latex und Asphalt werden beschrieben und von 8 Autoren die theoretischen und empirischen Gleichungen für die relativen Viskositäten und Fließfähigkeiten gegenübergestellt.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Fujita, H. u. *L. J. Gosting* (Depart. of Chem. and the Enzyme Inst. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Ein neues Verfahren zur Berechnung der vier Diffusionskoeffizienten ternärer Systeme aus Gouy-Diffusiometerdaten.** (J. Physic. Chem. **64**, 1256–1263, 1960.)

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse erfordert 4 Diffusionskoeffizienten zur vollständigen Beschreibung der isothermischen Diffusion in Dreikomponenten-Systemen. In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Methoden zu deren Berechnung aus experimentellen Daten veröffentlicht. Hier wird eine exakte Methode mitgeteilt, die mit Hilfe des *Gouy*-Verfahrens bei bekannter Zusammensetzung des Gemisches die Berechnung gestattet. Diese neue Methode ist ohne Rücksicht auf die relative Größe der Diffusionskoeffizienten anwendbar und liefert genauere Ergebnisse als frühere Systeme. Die benötigten Daten sind das reduzierte Höhe/Fläche-Verhältnis der Kurve des Brechungsindexgradienten und die Fläche der Abweichungen der *Gouy*-Kurven von der *Gauss*-

Verteilung. Daten für das System Wasser/Kochsalz/Kaliumchlorid bei 25° werden als Beispiel für die Gültigkeit der Beziehung angeführt. Die so erhaltenen neuen Werte stimmen mit *Onsagers* Reziprokbeziehung besser überein als die aller früheren Methoden.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Irani, R. R. (Res. Dept., Inorg. Chemicals Div., Monsanto Chemical Corp., St. Louis, Mo., USA). **Die Bestimmung der Korngrößenverteilung aus der Änderung der elektrolytischen Widerstandsfähigkeit.** (Anal. Chem. **32**, 1162–1164, 1960.)

Drei Methoden zur Teilchengrößenbestimmung werden miteinander verglichen: Die Änderung der elektrolytischen Widerstandsfähigkeit, die Sedimentation und die elektronenmikroskopische Größenbestimmung. Die Auszählung ist im Größenbereich zwischen 5 und 100 μ am besten geeignet. Die erste Methode könnte nach einer neuen Eichmethode in verschiedenen Fällen zu Absolutmessungen eingesetzt werden. Die Ergebnisse beim Monocalciumphosphat werden mit denen für Dicalciumphosphat verglichen. Um exakte Ergebnisse über einen weiten Bereich hin zu gewährleisten, ist es nötig, eine Beziehung zwischen dem wahren und dem beobachteten Durchmesser unabhängig von numerischen Werten aufzustellen. Diese Beziehung hängt einerseits von der chemischen Zusammensetzung der Partikeln und andererseits physikalisch von deren Größe und Gestalt ab, wie schon bei anderen Methoden der Teilchengrößenbestimmung festgestellt werden konnte. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Levine, S. u. *G. M. Bell* (Dept. of Mathematics, Univ. of Manchester; Department of Mathematics, Coll. of Sci. and Technol., Manchester, Großbritannien). **Die Theorie einer modifizierten Poisson-Boltzmann-Gleichung. 1. Mitt.: Der Einfluß des Volumens bei hydratisierten Ionen.** (J. Physic. Chem. **64**, 1188–1195, 1960.)

Untersucht wird der mathematische Einfluß des Endvolumens von Ionenkomplexen auf die Formel, die die Ionenverteilung einerseits und das elektrostatische Potential im diffusen Teil der elektrischen Doppelschicht kolloider Lösungen andererseits beschreibt. Durch Anwendung der Arbeiten von *Kirkwood*, welche auf der klassischen, statistischen Mechanik beruhen, wird die allgemeine Korrekturform der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung unter Berücksichtigung der Nahbereichskräfte zwischen den Ionen für den Fall erhalten, daß die diffuse Schicht einzelner geladener Teilchen in eine wäßrige Elektrolytlösung eintaucht. Die Korrektur läßt sich verallgemeinern und wird hier auf ein plättchenförmiges Teilchen in 1,1-Elektrolyten angesetzt unter der Annahme, daß die Hydrathüllen der positiven und negativen Ionen undurchdringbar sind und den gleichen Durchmesser besitzen. Es wird verglichen mit der sogenannten Methode des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes, die von zahlreichen Autoren angewendet worden ist. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten wird hier die Statistik von *Flory* zugrundegelegt und gezeigt, daß diese Methode – falls der Abstand vom Plättchen größer als zwei bis drei Moleküldurchmesser ist – die korrekte Formel angibt. Außerdem wird bewiesen, daß sich die Volumenkorrektur der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung in der unmittelbaren Nachbarschaft des kolloiden Teilchens verändert. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Murley, R. D. (Res. Dept. Brit. Titan Prod. Co., London, Großbritannien). **Die Miesche Theorie der Lichtstreuung. Grenzen der Genauigkeit bei Anwendung von Näherungsrechnungsverfahren.** (J. Physic. Chem. **64**, 161–162, 1960.)

Die Berechnung der Streueigenschaften kolloider Kugeln ist sehr umständlich, wenn die Theorie von *Mie* streng angewandt wird. Deshalb sind Verfahren, die es erlauben, diese Werte näherungsweise zu berechnen, von großem Wert.

Der durch eine kugelförmige Partikel vom Radius r gestreute Lichtstrom ist $r^2\,\pi\,Q$; Q ist der Koeffizient der Streuung. Q ist eine Funktion von n und x, wobei n der Brechungsindex des Partikels und x eine Funktion der Wellenlänge ist.

Penndorf hat eine Formel angegeben, um den Streukoeffizienten Q näherungsweise zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit werden für einen bestimmten Wert von n die Q-Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach der exakten *Mie*schen Theorie und dem Näherungsverfahren berechnet und in einem Diagramm dargestellt. Es zeigt sich, daß die nach beiden Methoden berechneten Q-Werte recht erheblich differieren. So wird die Wellenform der Kurve durch die Näherungsrechnung völlig überdeckt, so daß in der Kurve ein Maximum an der Stelle auftritt, wo in der exakten Kurve ein kleines Minimum liegt. Dieses Näherungsverfahren kann mit Erfolg also nur für einen bestimmten kleinen Bereich des Brechungsindex angewendet werden. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Nakagaki, M. (Fac. of Sci. of Living, Osaka City, Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). **Theorie über die Kleinwinkelstreuung des Lichtes zur Bestimmung von Form, Größe und Orientierung fließender Molekeln von Hochpolymeren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 476–481, 1960.)

Die Kleinwinkelstreuung des Lichtes durch strömende flexible Hochpolymer-Molekeln wurde theoretisch untersucht. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Lage, bei der die Kurve im *Zimm*-Diagramm bei unendlicher Verdünnung die Ordinate schneidet, sich nicht mit dem Geschwindigkeitsgradienten ändert und gleich $1/M$ ist. Die ursprüngliche Steigung der *Zimm*-Kurve ändert sich jedoch mit dem Geschwindigkeitsgradienten, ebenso wie die Richtung der Beobachtungsebene. Die Größe g, die proportional der Anfangssteigung ist, ändert sich mit der Rotationsgeschwindigkeit Ω eines konzentrischen Zylinderapparates entsprechend der Näherungsgleichung: $(g/g_0 - 1)/\Omega = A + B\,\Omega$, worin g_0 den Wert von g bei $\beta = 0$ bedeutet und A und B Parameter sind, die von der Beobachtungsrichtung abhängen. Wenn jetzt eine Größe

$$G = \sqrt{(5/18\,g\,(1 + 2\,\beta^2/3)/(1 + \beta^2/3)}\,,$$

worin β eine dem Geschwindigkeitsgradienten proportionale Größe ist (die Geschwindigkeitskonstante wird aus dem Wert von A oder B erhalten), gemessen wird, so ist der Wert von G_{max} gleich der Länge der Hauptachse der Molekel, wobei die Beobachtungsebene für diesen Wert parallel zur Richtung der kleinen Achse der Molekel ist. Das bei der photographischen Aufnahme der Kleinwinkelstreuung einer strömenden Lösung einer hochpolymeren Substanz erhältliche Diagramm wird diskutiert. Es ist zu erwarten, daß das Diagramm eine Ellipse ist, wobei die Orientierungsrichtung des Diagrammes erwartungsgemäß genau 90° um die Orientierungsrichtung der Molekel gedreht ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Prusik, Z. u. *B. Keil* (Dept. of Biochem., Inst. of Chem., Czechoslov. Acad. of Sci., Praha, ČSR). **Untersuchung der Bedingungen zur Trennung von Substanzen durch Hochspannungselektrophorese auf Papier.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. **25**, 2049–2058, 1960.)

Beschreibung einer gekühlten Apparatur für Hochspannungs-Papierelektrophorese, die bei Spannungsgradienten bis zu 120 V/cm arbeitet. Mit dieser Anordnung wird ein reproduzierbarer Feuchtigkeitsgrad im Papier erreicht, ferner konstante Temperatur und außerdem die Messung des Spannungsgradienten im Papier selbst ermöglicht. Somit ist die direkte Bestimmung der Beweglichkeiten der Verbindungen möglich. Untersucht wurden die elektrophoretischen Beweglichkeiten verschiedener Dinitrophenyl-Derivate der Aminosäuren in Abhängigkeit von p_H-Wert und Ionenstärke; außerdem wurden die relativen Beweglichkeiten bestimmter Aminosäuren und Peptide ermittelt. Das beschriebene Verfahren ermöglicht Trennungen im präparativen Maßstab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shepley, L. C. und *A. B. Bestul* (Glass Section, Mineral Products Div., Nat. Bur. Stand. Washington, D. C., USA). **Berechnung der Änderungen der Oberflächenspannung durch einen verbesserten Näherungswert für den Aktivitätskoeffizienten.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 386–387, 1960.)

Mit großer Annäherung ist der Aktivitätskoeffizient (g) eines gelösten Stoffes eine Funktion der Konzentration (c). Verff. prüfen diese Beziehung unter Verwendung eines verbesserten Näherungswertes $g = e^{-\sqrt{\beta c}}$, der dem *Debye-Hückel*schen Gesetz für den Aktivitätskoeffizienten von Lösungselektrolyten entnommen ist, wobei β eine Lösungskonstante, jedoch für jede Lösung verschieden ist. Die Ergebnisse der mathematischen Betrachtung werden auf NaCl- und $ZnSO_4$-Lösungen angewandt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Stigter, D. (Western Regional Res. Lab., Albany, Cal., USA). **Wechselwirkungen in wäßrigen Lösungen. 1. Mitt.: Berechnung der Trübung einer Rohrzucker-Lösung und Eichung eines Lichtstreuungs-Photometers.** (J. Physic. Chem. **64**, 114 bis 118, 1960.)

Der thermodynamische Teil der Lichtstreuungsgleichung für ein Zweikomponentensystem wird mit dem osmotischen Koeffizienten und der Lösungsdichte zu einem geschlossenen Ausdruck zusammengefaßt. Der reziproke Wert der Trübung wird für steigende Potenzen der Konzentration ausgerechnet. Die Koeffizienten der so erhaltenen Gleichungen werden bis zur 4. Potenz der Konzentration angegeben. Die Berechnungen für eine wäßrige Rohrzucker-Lösung bei 25° werden auf Grund von Literaturwerten über den osmotischen Koeffizienten und die Lösungsdichte durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit den Trübungswerten anderer Autoren verglichen. Die Daten werden angegeben für Rohrzucker-Lösungen bis 70%.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Stitger, D. (Western Regional Res. Lab., Albany, Cal., USA). **Wechselwirkungen in wäßrigen Lösungen. 2. Mitt.: Osmotischer Druck und osmotischer Koeffizient von Rohrzucker- und Glucose-Lösungen** (J. Physic. Chem. **64**, 118–124, 1960.)

Die Arbeit ist ein Beitrag zu der formalen Verknüpfung zwischen den thermodynamischen Eigenschaften von Lösungen und den Eigenschaften der Moleküle unter Anwendung der statistischen Mechanik. Es ist erforderlich, ein mathematisches Modell auf das System anzuwenden. Meistens ist die exakte mathematische Behandlung eines physikalisch adäquaten Systems sehr kompliziert; man beschränkt sich deshalb meistens auf einfache Zweikomponenten-Systeme.

Es wird der Versuch unternommen, die intermolekulare Wechselwirkung auf Grund eines einfachen Modells zu ermitteln.

Der zweite und dritte Virialkoeffizient des osmotischen Druckes wird für kugelförmige und ellipsoidförmige Teilchen durch *London-van der Waals*-Anziehungskräfte erklärt.

Die osmotischen Daten von wäßrigen Rohrzucker- und Glucoselösungen werden durch Terme der Virialkoeffizienten interpretiert.

Die Ergebnisse zeigen bestimmte Anziehungskräfte zwischen Rohrzucker–Rohrzucker-, Rohrzucker–Wasser- und Glucose–Glucose-Molekülen.

Es wird die Schlußfolgerung gezogen, daß *London-van der Waals*-Kräfte allein die aus der Literatur entnommenen Meßwerte nicht erklären. Es ist wahrscheinlich, daß auch Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Strelow, F. W. E. (Nat. Chem. Res. Labor., South African Council for Scient. and Ind. Res., Pretoria, Südafrikanische Union). **Eine Tabelle der Kationenaustauscher-Selektivität auf Grund der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten.** (Anal. Chem. **32**, 1185–1188, 1960.)

Im Anschluß an die Arbeiten von *Bonner*, der die Affinitäten von 25 Kationen an DOWEX 50 bestimmt hat, wird hier die Tabelle der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten für 43 Kationen in Salzsäure am Kationenaustauscher AG 50W-X8, einem sulfurierten Polystyrolharz, angegeben. Außerdem werden die Werte für verschiedene Salzsäurekonzentrationen angefügt. Die Kationen werden in einer Selektivitätsskala je nach ihrem numerischen K_d-Wert in 1,0 n-Salzsäure angegeben. Beziehungen zwischen K_d-Werten und Elutionskurven, sowie den K_d-Werten und dem zeitlichen Abfall werden auf Grund der *Mayer-Tompkins*-Gleichung diskutiert. Der Einfluß der HCl-Konzentration, der Komplexbildung und des Anions kommen ebenso zur Sprache wie die Elutionsmaxima, die Elutionskurvenform als auch die Sonderstellung des Thorium innerhalb der Selektivitätsskala. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Wunderlich, B. (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Untersuchung der Änderung der spezifischen Wärme monomerer und polymerer Gläser im Übergangsbereich.** (J. Physic. Chem. **64**, 1052–1056, 1960.)

Ältere Messungen der spezifischen Wärme wurden von *Regnault* an Selen unter konstantem Druck ausgeführt. Während sich die spezifischen Wärmen von Stoffen in der kristallinen Phase oder in der Glasphase bei niedrigen Temperaturen kaum voneinander unterscheiden, hat das Glas oberhalb einer bestimmten Temperatur – der Übergangstemperatur – wesentlich höhere Werte für die spezifische Wärme. Eine Analyse von 41 Gläsern zeigt, daß deren Zunahme in diesem Bereich $2{,}7 \pm 0{,}5$ cal/Mol beträgt. Unter Bezug auf die Theorie von *Eyring* werden allgemeine Ausdrücke für die molare „hole"-Energie und das molare

„hole"-Volumen abgeleitet und für 34 monomere und polymere Gläser Daten mitgeteilt, die aus den spezifischen Wärmen, den spezifischen Volumina und den abgeschätzten Kohäsionsenergien berechnet wurden. In Tabellen wird gezeigt, daß sowohl diese Energie als auch dieses Volumen mit steigender Kettenlänge und zunehmender Streckung der Polymeren anwächst.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Bloom, H., F. G. Davis u. *D. W. James* (Chemistry Dept., Univ., Auckland, Neuseeland). **Geschmolzene Salzmischungen. 4. Mitt.: Die Oberflächenspannung und der Oberflächen-Wärmeinhalt geschmolzener Salze und ihrer Mischungen.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1179–1186, 1960.)

Die Oberflächenspannungen im Temperaturbereich zwischen 200° und 800° wurden für reine geschmolzene Salze und folgende Systeme gemessen: Natriumnitrat-Natriumnitrit, Kaliumnitrat-Kaliumnitrit, Natriumnitrat-Silbernitrat, Bleichlorid-Natriumchlorid, Kaliumchlorid-Natriumjodid, Rubidiumchlorid-Bleichlorid und Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid.

Betrachtungen über den Parachor und die *Eötvös*-Konstante können für geschmolzene Salze nicht angewendet werden. Der Oberflächen-Wärmeinhalt pro Oberflächeneinheit ist ein nützlicher, temperaturunabhängiger Wert, der zum Vergleich geschmolzener Salze herangezogen werden kann. Durch die Werte der oben angegebenen Salzmischungen läßt sich auch eine Aussage über die Bildung von komplexen Ionen in gewissen anderen Systemen machen. Die thermodynamische Methode von *Guggenheim* wurde in der Praxis von *Boardman, Palmer* und *Heyman* erprobt, um Wechselwirkungen in obigen Systemen aufzuklären. Die Anwendung auf weitere Systeme wird später untersucht. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Bradstreet, S. W. (Illinois, USA). **Die Technologie des Graphits.** (W. A. D. C. Techn. Rep. 58–503, U. S. I. D. GS 4–8, 1960.)

Es wird die Technologie des synthetischen Graphits ausführlich besprochen. Ausschlaggebend für seine Eigenschaften ist die Art der Herstellung, d. h. im besonderen die Art der zugesetzten Bindemittel. Bekanntlich wird die Mischung des Kohlenstoffs mit dem Graphit erhitzt und das zurückbleibende C-Gerüst auf die technische Verwendbarkeit (Dichte, dynamischer Modul, elektrischer Widerstand und Scherfestigkeit) untersucht. Von insgesamt angeführten 52 Bindern haben sich in der Praxis nur drei besonders bewährt. Teerpech, Furfurylalkohol und Phenolbenzaldehyd. Als Untersuchungsmethode wird die thermische Analyse empfohlen, bei der die Probe zusammen mit einem Thermoelement erhitzt wird. Phasenänderungen zeigen sich – exotherm oder endotherm – als Temperatursprünge an. Leider lassen sich aus den gemessenen Werten keine Rückschlüsse auf die Struktur und Eigenschaften ziehen. Tabellarisch werden dagegen die Eigenschaften eines besonders reinen ATJ-Graphits bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen angegeben. Es wird festgestellt, daß die Struktur am besten reproduzierbar wird, wenn Mischungsmethoden angewendet werden. Bei Schmelzen unter reduziertemDruck wird die minimale Anisotropie erreicht. Unter Berücksichtigung dieser Verfahren kann man Einzelproben aus multikristallinem Graphit nehmen, die in Dichte, Struktur und Eigenschaften zu 95% reproduzierbar sind.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Fischer, N. B. (Gates and Crellin Laboratories, California Inst. of Technol., Pasadena, Cal. and Indiana Univ., Bloomington, Ind. USA). **Kornbildung in Fällungsreaktionen aus homogenen Lösungen.** (Anal. Chem. **32**, 1127–1130, 1960.)

Ein idealer, aus homogener Lösung gebildeter Niederschlag sollte aus großen einzelnen Kristallen bestehen. Oft besteht eine Fällung aber aus so kleinen Partikeln, daß diese durch das übliche Filtermaterial nicht festgehalten werden können. Der Prozeß der Kornbildung bestimmt die endgültige Größe und Anzahl der Kristalle, die bei jeder Fällungsreaktion entstehen. Eine Standardmethode zum Auszählen dieser Partikeln mit dem Lichtmikroskop wird beschrieben. Es wurde festgestellt, daß bei allen Fällungen aus homogenen Lösungen die Kornbildung sehr früh stattfindet, während das Wachstum erst später eintritt. Aus Berechnungen wird gezeigt, daß im Stadium der Fällung, während dessen die Kornbildung beginnt, die direkte Mischung der reagierenden Lösungen entscheidend ist. Diese Schlüsse werden analytisch ausgewertet, indem Fällungen von Cadmiumsulfid, Bleisulfid und Bariumsulfat untersucht werden. Hierbei wird festgestellt, daß die Kornbildung in den ersten tausendstel Bruchteilen der Gesamtreaktionszeit eintritt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Guggenheim, E. A. (Dept. of Chem., Univ., Reading, Großbritannien). **Die Aktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten der 2:2-Elektrolyte.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1152-1158, 1960.)

Theoretische Werte der Aktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten in verdünnten Lösungen wurden durch exakte numerische Integration der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung ermittelt. Die berechneten Werte der osmotischen Koeffizienten werden mit den Werten, die mit Hilfe der Gefrierpunktmessungen von *Brown* und *Prue* an Sulfaten zweiwertiger Metalle ausgeführt wurden, verglichen. Einige Ergebnisse für Elektrolyte mit je zwei einwertigen Ionen werden auch angeführt, aber bei diesen sind die Abweichungen von der *Debye-Hückel*-Näherung zu klein, um interessant zu sein. Für je zwei dreiwertige Ionen ist im Gegensatz dazu die Abweichung so groß, daß die numerische Integration nach dem hier behandelten Programm unausführbar wird. Vergleiche zwischen diesem Verfahren und den älteren von *Gronwall* und *Bjerrum* werden angestellt. Untersucht wurden vor allem die Sulfate von Kupfer, Zink, Magnesium, Calcium, Kobalt und Nickel.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kay, D. A. R. u. *J. Taylor* (Dept. of Metallurgy, Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Großbritannien). **Siliciumdioxidaktivitäten im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1372 bis 1386, 1960.)

Die Siliciumdioxid-Aktivitäten im System Calciumoxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid bei 1450, 1500 und 1550° wurden durch den Gleichgewichtsdruck der Reaktion $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$ bestimmt. Diese Werte wurden eingesetzt, um die CaO- und Al_2O_3-Aktivitäten bei 1550° durch die

Gibbs-Duhem-Beziehung zu berechnen. Die freien Bildungsenergien aus den Oxiden wurden bei 1500° für Mullit, Gehlenit und Anorthit bestimmt.

Es werden sämtliche Diagramme für die Aktivitäten der drei Komponenten in den Mischungen bei den angegebenen Temperaturen mitgeteilt und mit den früheren Angaben der Arbeiten von *Sanbongi*, *Omori*, *Chipman*, *Baird* und *Taylor* verglichen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Van't Riet, B. u. *I. M. Kolthoff* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Untersuchung der Bildung und des Verhaltens von Niederschlägen. 47. Mitt.: Maximale Partikelgrößen bei Bleisulfatfällungen unter verschiedenen Bedingungen.** (J. Physic. Chem. **64**, 1045–1047, 1960.)

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß bei Bleisulfatfällungen aus äquimolaren Lösungen bei 25° ein Maximum der Teilchengröße bei einer definierten Ionenkonzentration auftritt. Hier werden ähnliche Studien an nicht-äquimolaren Lösungen ausgeführt und zusätzlich noch der Einfluß der Löslichkeit, der Ionenstärke und der Temperatur auf die bei Fällungen zu erwartende Partikelgröße untersucht. Ergebnisse werden für ein Bleiionen-Sulfationenverhältnis von 46:0,2 angegeben, bei Versuchen in wäßriger Lösung und in Äthanol/Wasser-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen. Das Produkt der Blei- und Sulfationenaktivitäten scheint bei dieser kritischen Übersättigung ziemlich konstant und mehr als 200mal so groß zu sein, wie deren Produkt in gesättigten Lösungen der gleichen Medien bei der gleichen Temperatur. Die Fällungen wurden experimentell durch Mischung von Bleiperchloratlösungen mit Natrium- oder Kaliumsulfatlösungen hergestellt. Die auffallende Änderung der Kinetik der Fällungen bei Übersättigung ist wahrscheinlich auf Entropieeffekte zurückzuführen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Fox, S. W. u. *K. Harada* (Chem. Dept. and Oceanographic Inst. of the Florida State Univ., Tallahassee, Fla., USA). **Thermische Copolymerisation von Aminosäuren bei Gegenwart von Phosphorsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 281–285, 1960.)

Untersucht wurden die Einflüsse von Phosphorsäure auf die thermische Copolymerisation von Asparaginsäure und Glutaminsäure sowie von Asparaginsäure und Glycin. Die Reaktion verläuft quantitativ anders als bei Abwesenheit von Phosphorsäure. Die Produkte enthalten in jedem Falle weniger als 0,1% an Phosphat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Funt, B. L. u. *F. D. Williams* (Chem. Dept., Univ. of Manitoba, Winnipeg, Canada). **Inhibierung und Verzögerung der Polymerisation von Methylmethacrylat.** (J. Polymer Sci. **46**, 139–149, 1960.)

Die Kinetik der Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von *p*-Benzochinon wurde untersucht. Der Verlauf der Reaktion wurde dilatometrisch und durch radioaktive Markierung verfolgt. Es wurden auch Versuche mit ^{14}C-markiertem Azo-bis-isobutyronitril als Starter und in aktivem para-Benzochinon oder mit inaktivem Starter und radioaktivem Verzögerer durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Daten zusammen mit osmometrisch bestimmten Zahlendurchschnittswerten des Molekulargewichtes ermöglichten die Bestimmung der Anzahl der je Polymermolekül eingebauten Starter- und Verzögererfragmente. Man fand, daß die Reaktion bei geringeren Konzentrationen von *p*-Benzochinon verzögert wurde, daß sie aber bei höheren Konzentrationen einen deutlichen Übergang zur Inhibierung zeigt. Die Analyse der Daten ergab, daß die Anzahl der je Polymer-Molekül eingebauten Starterfragmente unabhängig von der Konzentration der Verzögerer war, daß aber die Anzahl der Verzögerermolekeln je Polymermolekül zunahm. Die Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeit des Kettenstarts mit steigender Verzögererkonzentration so lange abnimmt, bis Inhibierung zu beobachten ist. Die Daten werden auf der Basis der Wechselwirkung von *p*-Benzochinon mit den durch den Initiator erzeugten Primärradikalen gedeutet. Die Ergebnisse liefern auch eindeutige Beweise gegen die Annahme von Copolymerisation oder Kettenübertragung als wesentliche Stufen des Reaktionsmechanismus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Geactintov, N., V. Stannett u. *E. W. Abrahamson* (State Univ. Coll. of Forestry at Syracuse Univ., Syracuse, USA). **Die photo-initiierte Pfropfung von Vinylmonomeren auf Cellulose und anderen Polymeren unter Verwendung von Anthrachinonfarbstoffen.** (Makromol. Chem. **36**, 52–66, 1959.)

Bis zu 300% Polyacrylnitril und gewisse Copolymere sind erfolgreich auf Cellulose gepfropft worden, unter Benutzung eines Photosensibilisators und sichtbarem oder nahem ultravioletten Licht. Die benutzten Sensibilisatoren waren lichtempfindliche Farbstoffe, insbesondere war es das Dinatriumsalz der Anthrachinon-2,7-disulfonsäure.

Die Pfropfung, die von einer beträchtlichen Homopolymerisation begleitet wird, ist proportional der Fläche des Cellulose-Substrats und wird wahrscheinlich an der Oberfläche initiiert. Nach einem bestimmten Pfropfungsgrad wird ein gewisser Höhepunkt erreicht. Über den Einfluß von Sensibilisatoren und der Monomerkonzentration wird berichtet und der Höhepunkt des Einflusses in beiden Fällen angegeben. Im Unterschied zu vielen Radikalreaktionen vermindert die Gegenwart von Sauerstoff die Geschwindigkeit des Pfropfens nicht, sondern steigert sie anscheinend noch. Die Resultate, die mit anderen Polymeren und Monomeren erhalten wurden, werden beschrieben, und ein wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Gimblett, F. G. R. (Dept. of Chem., Brunel Coll. of Technol., London, Großbritannien). **Katalysatoren für die Polymerisation des trimeren Phosphonitrilchlorids. 1. Mitt.: Benzoesäure.** (Polymer **1**, 418–424, 1960.)

Die Untersuchungen von *Konecny* und *Douglas* über die Verwendung von Benzoesäure als Katalysator für die Polymerisation des trimeren Phosphonitrilchlorids wurden fortgeführt. Durch Steigerung der Temperatur im Intervall 200° bis 300° wird die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht, wobei sich die Geschwindigkeitskonstanten aus der allgemeinen Gleichung ergeben:

$$k = 10^{8.44}\, e^{-24.300/RT}\,.$$

Die Bildung eines unlöslichen Gels während der Polymerisation wurde untersucht, und es ließ sich

zeigen, daß die Verluste im Chlorgehalt des Polymers während der Anfangsstufen der Polymerisation auf die Bildung verzweigter Ketten zurückzuführen sind. Sauerstoff ist ohne Einfluß auf Geschwindigkeit und Produkte der Polymerisation bei 210°.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harada, K. u. *S. W. Fox* (Chem. Dept. and Oceanographic Inst. of the Florida State Univ., Tallahassee, Fla., USA). **Die thermische Copolymerisation von Asparaginsäure und Glutaminsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 274–280, 1960.)

Die thermische Kondensation von Asparaginsäure und Glutaminsäure führt zur Bildung copolymerer Produkte. In typischen Reaktionen während 6 Stunden oder weniger entstehen Produkte von Molekulargewichtsdurchschnittswerten von 5000 bis 25000. Unter den Produkten befinden sich ziemlich viele Polyamide, die sich durch milde alkalische Behandlung in vollständig lineare Peptide umwandeln lassen. Die Mengenverhältnisse zwischen Asparaginsäure und Glutaminsäure wurden für die Gesamtprodukte sowie die N-Endkomponenten über einen weiten Bereich der experimentellen Bedingungen untersucht. Der Anteil der Glutaminsäure ist in der N-Endkomponente wesentlich größer als im Gesamtprodukt. Diese Tatsache führt zu der Schlußfolgerung, daß die Reihenfolge der Reste in einer durch thermische Einwirkung entstandenen Copolyaminosäure nicht willkürlich ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kennedy, J. P. u. *R. M. Thomas* (Chem. Res. Div., Esso Res. and Engng. Co., Linden, N. J., USA). **Polymerisation von Isobuten in homogener Lösung.** (J. Polymer Sci. **46**, 233–243, 1960.)

Die Polymerisation von Isobuten wurde in Pentanlösung mit $AlCl_3$ als Katalysator in homogener Phase bei —78° untersucht. Der Polymerisationsgrad von Isobuten nahm mit steigender Menge an Pentan zu. Unterhalb eines Monomergehalts von etwa 10% verläuft die Polymerisation völlig homogen. Die Reaktion verläuft extrem rasch, und Umsatz sowie Molekulargewicht ändern sich nach Zusatz des Katalysators nicht. Nur bei Zusatz einer hinreichend großen Menge an Katalysator kann die Reaktion zu höheren Umsätzen führen. Zwischen Umsatz und Katalysatorkonzentration besteht eine lineare Beziehung. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz wurde ermittelt. Bei niedrigem Umsatz erreicht der differentielle Polymerisationsgrad ein wohldefiniertes Maximum, bei höheren Umsätzen setzt ein scharfer Abfall des Polymerisationsgrades ein. Ein hypothetischer Abbaumechanismus wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Litt, M. u. *F. R. Eirich* (Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Polymerisation von Allylacetat.** (J. Polymer Sci. **45**, 379–396, 1960.)

Die Kinetik der Polymerisation von Allylacetat mit Benzoylperoxyd wurde bei 65°, 80° und 90° untersucht und entsprach der normalen Vinylkinetik. Das normale Bild wird jedoch durch die frühe Bildung eines stabilen Allylradikals durch Kettenübertragung verändert, das im allgemeinen eher Kettenabbruch als den Start der Bildung neuer Ketten bewirkt (verzögernde Kettenübertragung). Ein kinetisches Schema wurde entwickelt, das folgende Schritte enthält: (1) normale Startreaktion, (2) normales Wachstum, (3) Allyl-Kettenübertragung, (4) induzierter Peroxidzerfall durch Allylradikale und wachsende Ketten, (5) Start neuer Ketten durch das Allylradikal und (6) Kettenabbruch zwischen gleichen und verschiedenen Radikalen für Allylradikale und wachsende Ketten. Es zeigte sich, daß die abgeleiteten Gleichungen durch die Daten bei allen Temperaturen ziemlich gut erfüllt werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McGary, C. W. jr. (Res. Dept., Union Carbide Chem. Co., Div. of Union Carbide Corp., South Charleston, W. Va., USA). **Abbau von Polyäthylenoxyd.** (J. Polymer Sci. **46**, 51–57, 1960.)

Der Abbau von hochpolymerem Äthylenoxyd in wäßriger und organischer Lösung wird durch starke Säuren, bestimmte Oxydationsmittel, UV-Licht und gewisse Schwermetallionen beschleunigt. Die Wirksamkeit der letzteren zwei Komponenten steht in Beziehung zur Lösungsstabilität verschiedener Polymerproben bei der langzeitigen natürlichen Alterung. Diese Tatsachen werden durch die Annahme gedeutet, daß Polyäthylenoxyd primär durch Autoxydation abgebaut wird, wobei Hydroperoxide entstehen, die die Polymerkette spalten. Gewisse oxydierbare Verbindungen, die stabile freie Radikale bilden, vermögen die Viskositätsabnahme in Lösung zu verzögern. Wäßrige alkoholhaltige Polymerlösungen (z. B. Isopropanol-haltige) sind gegen alle normalen schädigenden Alterungsbedingungen sehr beständig. Die Wirksamkeit des Alkohols steht in Beziehung zur Leichtigkeit, mit der theoretisch das α-Wasserstoffatom abgegeben wird; daher werden diese Effekte unter dem Gesichtspunkt der selektiven Autoxydierbarkeit des anwesenden Alkohols behandelt. Auch andere Typen von Stabilisatoren wurden untersucht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Murahashi, S., S. Nozakura u. *M. Sumi* (Dept. of Polymer Sci., Fac. of Sci., Osaka Univ., Nakanoshima, Kita-ku, Osaka, Japan). **Stereoreguläre Polymere. 6. Mitt.: Copolymerisation mit Ziegler-Katalysator.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1170 bis 1174, 1960.)

Die binäre Copolymerisation von Styrol, Allyltrimethylsilan und 3-Butenyltrimethylsilan wurde unter Verwendung eines *Ziegler*-Katalysators bei 70° untersucht. Dabei konnte der kristalline Teil der Copolymeren durch fraktionierte Extraktion in zwei Arten von Copolymeren getrennt werden, deren Zusammensetzung stark voneinander differierte. Die Art der aktiven Bezirke auf der Katalysatoroberfläche wird diskutiert, um diese Beobachtung zu erklären. Es schien, daß die Konstitution der individuellen kristallinen Fraktionen von Fall zu Fall variierte, d. h. die Struktur des Block-Copolymers läßt sich einigen Fällen zuordnen, die des statistischen Copolymers anderen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Driscoll, K. F. u. *E. N. Richezza* (Dept. of Chem., Villanova Univ., Villanova, Pa., USA). **Polymerisation mit Redox-Auslösern. 3. Mitt.: Komplexbildung zwischen Benzoylperoxyd und Dimethylanilin.** (J. Polymer Sci. **46**, 211–216, 1960.)

Wird eine verdünnte Lösung von Benzoylperoxyd mit einer solchen von Dimethylanilin gemischt, so hat die entstehende Lösung eine UV-Absorption, die verschieden ist von derjenigen, die sich ohne Annahme einer Wechselwirkung ergeben würde. Der Unterschied ist temperaturabhängig

und reversibel. Es wird angenommen, daß der Unterschied in der Absorption auf die rasche Gleichgewichtseinstellung oder Komplexbildung zwischen Amid und Peroxyd zurückzuführen ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Okamura, S. u. *T. Manabe* (Dept. of Textile Chem., Fac. of Engng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, Japan). **Pfropf-Polymerisation nach der Vorwärm-Methode bei Anwendung auf peroxydhaltiges Polyäthylen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1526–1528, 1960.)

Einige feste Polymere, die den Auslöser für die Radikalpolymerisation von Vinylmonomeren enthalten, vermögen Pfropfpolymerisation auszulösen, wenn sie in Luft oder im Vakuum vor der Polymerisation erhitzt werden, Bei einem Versuch mit einem Polyäthylenfilm, der Benzoylperoxyd (Monomer: Methylmethacrylat) enthielt, konnte durch Steigerung der Zeit (von 1 bis 60 Min.) und des Temperaturanstieges (von 20° bis 120°) beim Vorwärmen die Reaktionsgeschwindigkeit der Pfropfpolymerisation erhöht werden. Ebenso wirkte sich der Anstieg der Zeitintervalle zwischen Vorwärmung und Polymerisation in einer Abnahme der Geschwindigkeit der Pfropfpolymerisation aus.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ravens, D. A. S. (Imperial Chem. Industr. Ltd., Fibres Div., Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Das chemische Reaktionsvermögen von Polyäthylenterephthalat: Heterogene Hydrolyse durch Salzsäure.** (Polymer **1**, 375–383, 1960.)

Die Anfangsgeschwindigkeiten der heterogenen Hydrolyse von Polyäthylenterephthalat-Faser durch 1 bis 7 n-Salzsäure wurden bei 70° gemessen. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Hydrolyse vorwiegend in den amorphen Bezirken der Faser stattfindet und die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in diesen Bezirken bestimmt ist. Es wird geschlossen, daß Chlorwasserstoff im Polyäthylenterephthalat nur wenig dissoziiert ist. Die Absorptions-Isothermen für Chlorwasserstoff in Polyäthylenterephthalat wurden aufgenommen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ravens, D. A. S. u. *I. M. Ward* (Imperial Chem. Industries Ltd., Fibres Div., Res. Dept., Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Chemisches Reaktionsvermögen von Polyäthylenterephthalat. Hydrolyse- und Veresterung-Reaktionen in der festen Phase.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 150–159, 1961.)

Durch Untersuchungen der Änderungen in den Konzentrationen der Endgruppen, wenn Polyäthylenterephthalat in einem Stickstoffstrom erhitzt und wenn es unter gesättigtem Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 150 und 220° hydrolysiert wird, gelang die Messung der Geschwindigkeitskonstanten K_h und K_p für die Reaktion

$$\ldots \mathrm{COOH} + \mathrm{HO} \cdot \mathrm{CH_2CH_2} \ldots \underset{K_h}{\overset{K_p}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_2O} + \ldots \mathrm{CO} \cdot \mathrm{OCH_2CH_2} \ldots$$

sowie die Berechnung des Wertes der Gleichgewichtskonstante. Es wird vermutet, daß beide Reaktionen durch Wasserstoff oder Oxonium-Ionen katalysiert werden, die durch Carboxyl-Endgruppen entstehen. Die Werte für die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen wurden bestimmt, wobei sich ein Wert für die Reaktionswärme von —2,6 kcal ergab. Systematische Unterschiede wurden festgestellt zwischen dem Gesamt-Endgruppengehalt, der berechnet wurde unter Verwendung einer bekannten Beziehung zwischen der Viskosität und dem Zahlendurchschnittswert des Molekulargewichtes, und denjenigen Werten, die sich durch die direkte Ultrarot-Methode ergaben. Die möglichen Ursachen für diese Diskrepanz werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schmitt, G. J. u. *C. Schuerch* (Chem. Dept., State Univ. Coll. of Forestry, Univ., Syracuse, N. Y., USA). **Synthese von optisch aktiven Vinyl-Polymeren durch asymmetrische Induktion. 2. Mitt.:** (J. Polymer Sci. **45**, 313–324, 1960.)

Die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid und 1-α-Methylbenzylvinyläther in homogener Lösung nach einem Radikal-Mechanismus führte zur Bildung eines linksdrehenden Copolymers. Durch Entfernung des ursprünglichen asymmetrischen Zentrums durch Photobromierung und Hydrolyse entstand ein rechtsdrehendes Copolymer. Diese Umkehr des Vorzeichens der optischen Drehung läßt sich nur auf einen Überschuß der einen Konfiguration im Kettengerüst zurückführen, die während der Reaktionskette der Polymerisation gebildet wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Šraier, V. u. *M. Jiřina* (Inst. f. Kernphysik, Tschechslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR.; Mathemat. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., ČSR). **Schätzung der Terminationsart bei der Blockpolymerisation des n-Butyl-Methacrylats.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. **25**, 2296–2306, 1960.)

Aus dem Verlauf der Verteilungskurven der Molekulargewichte und aus dem Werte des Verhältnisses zwischen dem Gewichts- und dem Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes bei Polybutylmethacrylat wird auf die Art der Termination geschlossen. Die Substanz wurde bei Anwesenheit von Benzoylperoxyd bei 80° bis 150° mit geringer Umsetzungsgeschwindigkeit polymerisiert. Es zeigte sich, daß bei niedrigen Temperaturen eine Termination durch Disproportionierung der Radikale wahrscheinlicher ist als solche durch Kombination. Mit steigender Temperatur wird jedoch die Wahrscheinlichkeit der Termination durch Kombination größer und bei 115° überwiegt diese stark.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suen, T. J., A. Senior, D. L. Swanson u. *Y. Jen* (Stamford Labors. American Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA). **Polykondensation von Alkylendichloriden mit Alkylen-Polyaminen.** (J. Polymer Sci. **45**, 289–303, 1960.)

Durch Polykondensation von Äthylendichlorid und 3,3′-Imino-bis-propylamin entstanden hochmolekulare lösliche Polymere oder unlösliche Gele in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe und dem Ausmaß der Reaktionen. Es wird gezeigt, daß die Funktionalität einer polyfunktionellen Verbindung, die Gruppen von unterschiedlichem Reaktionsvermögen enthält, sich experimentell bestimmen läßt. Die effektive Funktionalität von 3,3′-Imino-bis-propylamin wurde aus Gelbindungsversuchen zu 2,9 und auf Grund der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der primären und sekundären Aminogruppen zu 3,5 bestimmt. Bei Verwendung des effektiven Funktionalitätswertes läßt sich die Reaktionskinetik

in einfacher Weise behandeln. Für das gebildete lösliche Polymer sind geringe Intrinsic-Viskosität und hohes Verhältnis zwischen dem Gewichts- und dem Zahlenmittelwert des Molekulargewichts typisch. Kondensationen anderer Alkylendichloride und Alkylen-polyamine zeigte die Gültigkeit der *Carothers*-Regel, nach der keine Hochpolymeren entstehen, wenn die Bildung von 5- oder 6gliedrigen Ringen möglich ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a.M.)

Vollmert, B. u. *H. Bolte* (Badische Anilin u. Sodafabrik A. G., Ludwigshafen.) **Über die Herstellung von Pfropfpolymerisaten mit Hilfe von Azonitrilgruppen.** (Makromol. Chem. **36**, 17–24, 1959.)

Durch Reaktion eines OH-Gruppen enthaltenden Polymers mit einer Carboxylgruppen enthaltenden Azonitrilverbindung wurden Polymere hergestellt, die Azogruppen in der Kette enthalten. In einem Monomer gelöst und erwärmt, wirkt dieses Polymer als Initiator für eine neue Polymerisation, und es bilden sich die entsprechenden Pfropfpolymerisate, z. B. Polystyrolketten auf Polyacrylsäurebutylester.

Es wurde eine Verbindung, die polymerisierbare Vinylgruppen und Radikale liefernde Azogruppen in einem Molekül enthält, rein dargestellt: 2-Azobis [2-cyan-6,9-dioxa-undecen(10)-on(5)]. Durch Mischpolymerisation dieser Verbindung mit Vinyläthern erhält man direkt Azogruppen enthaltende Polymere, die zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten geeignet sind.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Zahn, H. u. *F. Schmidt* (Chem. Inst. der Univ. Heidelberg u. Deutsches Wollforschungsinstitut an der TH Aachen). **Weitere Synthesen von Oligomeren des Nylon-66-Typus.** (Makromol. Chem. **36**, 1–16, 1959.)

Die oligomeren Aminosäuren H(B—A)-OH mit $n = 1,2,3$ und mehrere Derivate wurden synthetisiert. *A* bedeutet den Adipoyl- und *B* den Hexamethylendiaminrest.

Die Aminosäure mit $n = 1$ wird synthetisiert durch Aminolyse von Adipinsäuremonomethylester durch Hexamethylendiamin in Dioxan unter Rückfluß. Die dimere Aminosäure wird dadurch erhalten, daß man die aus der Peptidchemie bekannte Methode der gemischten Anhydride anwendet.

Carbobenzoxy-hexamethylen-adipinamid wird mit Chlorameisensäure-äthylester in das gemischte Anhydrid überführt, welches mit dem Natriumsalz der freien Aminosäure zu dem gewünschten Diamin umgesetzt wird.

Analog gelingt die Synthese der trimeren Verbindung. Die trimere Aminosäure $H(B—A)_3OH$ zeigt den Übergang der Eigenschaften der Oligoamide zu denen des Polyamids am deutlichsten.

Von den erhaltenen Produkten werden Infrarotspektrogramme und Röntgenogramme hergestellt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

e) Mineralogie und Kristallographie

Martinez, E. u. *G. L. Zucker* (Central Res., Labors., American Smelting and Refining Co., South Plainfield, N. J. and Texas Instruments Incorporated, Dallas, Tex., USA). **Untersuchung der Asbest-Erzkörper-Minerale durch ζ-Potentialmessungen.** (J. Physic. Chem. **64**, 924–926, 1960.)

Die ζ-Potentiale des Chrysotils und Lizardits wurden gemessen. Es wurde festgestellt, daß der Chrysotil ein Gleichgewichts-ζ-Potential von + 93 mV besitzt, während der Lizardit als nichtfaseriges Serpentinmineral nur ein solches von + 2 mV aufweist. Das Potential zeigt sich als stark p_H-abhängig. Stark alkalische Lösungen ergeben ein negatives, saure Lösungen ein positives Potential. Die isoelektrischen Punkte wurden für Chrysotil bei p_H 11,8 und für Lizardit bei 9,6 gemessen. Zusätze von Natriumsilicaten ergeben bei beiden Mineralen eine ζ-Potentialumkehr von positiven zu negativen Werten. Gleiche Zusätze von Natriumcarbonat und Natriumphosphat senkten die ζ-Potentialwerte, allerdings beim Chrysotil ohne die Polarität umzudrehen. Diese Studien sollten zur Aufklärung der Oberflächeneigenschaften beider Serpentinminerale und deren Verhalten in wäßrigen Suspensionen dienen. Da beides Silicate sind, ist es sinnvoll, anzunehmen, daß die Si—O-Anteile der Kristallstruktur die gemessenen Potentiale beeinflussen. Wenn diese Annahme zutrifft, kann man aussagen, daß die Potentiale durch die beiden Anteile an Mg—OH und Si—O in den einzelnen Schichten gesteuert werden. Eine Erklärung für das beträchtlich höhere positive Potential des Chrysotil wird hiermit gegeben. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Binkley, F. u. *C. Torres* (Dept. of Biochem., Emory Univ., Atlanta, Ga., USA). **Spektrophotometrische Untersuchung der Aktivität von Peptidase.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 201–203, 1960.)

Eine einfache spektrophotometrische Methode zur Verfolgung der Peptidase-Aktivität von teilweise gereinigten Präparaten wurde auf die Untersuchung der Aktivität von Leucinamidase in verschiedenen Präparaten aus Schweine-Nieren angewandt. Die Methode beruht auf der Absorptionsabnahme bei oder in der Nähe von 235 mμ, wenn Peptidbindungen hydrolysiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Duplan, J. F. (Labor. Pasteur, Inst. du Radium, Paris, Frankreich). **Auftreten von lymphatischen Radioleucosen bei Mäusen, die gegen den letalen Effekt von Röntgenstrahlen durch chemische Substanzen geschützt sind.** (C. r. Séances Soc. Biol. Filiales **152**, 254–256, 1958.)

Durch Versuche an durch Verabreichung von Derivaten von Polyphenolen geschützten Mäusen des reinen Stammes XVII ließ sich zeigen, daß durch chemische Strahlenschutzmittel das Auftreten von Leukämie nicht inhibiert wird, die Zahl der beobachteten Krankheitsfälle aber auch nicht größer ist als bei den Tieren, die bei der Röntgenstrahleneinwirkung ungeschützt waren. Dieses von *Mewissen* und *Brucer* (Nature **179**, 201, 1957) am Mäusestamm C 57 B l festgestellte Ansteigen der lymphatischen Leucosen bei geschützten Tieren nach Bestrahlung gilt somit nicht allgemein auch für andere Mäusestämme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kronman, M. J., L. E. Weinberger u. R. J. Winterbottom (Eastern Reg. Res. Labor., Philadelphia, Pa., USA). **Die wasserlöslichen Proteine des Skelettmuskels vom Rind.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 238–250, 1960.)

Die Myogenfraktion von acht verschiedenen Muskeln aus vier verschiedenen Rindern wurde untersucht. Bei den untersuchten Muskeln ließen sich drei deutlich von den übrigen hinsichtlich ihres Gehaltes an wasserlöslichem Protein und an Aldolase sowie hinsichtlich des „äußersten" p_H-Wertes unterscheiden. Die Beziehung zwischen „äußerstem" p_H-Wert und löslichem Protein, Puffer-Kapazität des Muskels und Glycolysegeschwindigkeit bei Luftausschluß wird diskutiert. Es zeigte sich, daß die Elektrophoresediagramme wäßriger Extrakte von Rindermuskel sich mit den bekannten für Kaninchenmuskel vergleichen lassen. Hinsichtlich des relativen Anteils der einzelnen Komponenten wurden beträchtliche Unterschiede von Muskel zu Muskel beobachtet, ebenso von Tier zu Tier, ohne daß sich eine deutliche Regelmäßigkeit dabei ergab. Die Ergebnisse der Bestimmungen in der Ultrazentrifuge waren für die gleichen Extrakte qualitativ ähnlich, d. h. das lösliche Protein fiel in eine der drei Gruppen: 2,3 *S*, 4,7 *S* und 6,8 *S*. Es wurde keine systematische Änderung hinsichtlich der relativen Mengen der Komponenten beobachtet. Extrakte von *longissimus dorsi* wurden durch Ammoniumsulfat-Fällung fraktioniert und die Fraktionen dann weiter charakterisiert. Durch Vergleich von Löslichkeit, elektrophoretischer Geschwindigkeit und der Sedimentationskonstanten für die Proteine des Kaninchenmuskels mit denjenigen für die Extrakte und Fraktionen des Rindermuskels wurde versucht, die Komponenten der Myogenfraktion zu identifizieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Manwell, C. (Dept. of Physiol., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Häm-Häm-Wechselwirkung mit Sauerstoffgleichgewicht einiger Myoglobine von wirbellosen Tieren.** (Arch. Biochem. Biophys. **89**, 194–201, 1960.)

Die Sauerstoffgleichgewichte der Hämoglobine und Neurohämoglobine aus den Muskeln von wirbellosen Tieren zeigen, daß bei manchen dieser Proteine deutliche Wechselwirkungen zwischen sauerstoffbindenden Zentren eintreten, jedoch zeigen bei konstanter Ionenstärke keine dieser Hämoglobine irgendeinen *Bohr*-Effekt. Je weniger Manipulationen das Myoglobin bei seiner Isolierung aus dem Muskel unterworfen war, desto größer sind die Häm-Häm-Wechselwirkungen. Die Reversibilität der Sauerstoffaufnahme-Reaktion von Fusitriton-Myoglobin hängt von der sekundären und tertiären Struktur des Proteins ab und von den Bezirken, die *p*-Chloromercuribenzoesäure zu binden vermögen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Miya, F., S. Marcus u. *B. D. Thorpe* (Dept. of Bacteriol., Coll. of Med., Univ. of Utah, Salt Lake City, Uh., USA). **Einfluß von Properdin auf ganzkörperbestrahlte Mäuse und Ratten.** (Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **99**, 757–761, 1958.)

Die intraperitoneale oder intravenöse Verabreichung von teilweise gereinigtem Rinder- oder reinem Humanproperdin nach der Bestrahlung bewirkte bei Ratten und Mäusen keinen Schutz vor den Folgen einer Ganzkörper-Röntgenbestrahlung. Es wurde lediglich ein Zusammenhang zwischen dem Verzögerungsgrad der Mortalität und dem Zeitpunkt der Verabreichung des Properdins festgestellt, vorausgesetzt, daß diese innerhalb der ersten Woche erfolgte. Der Verzögerungseffekt war um so größer, je früher das Properdin zugeführt wurde, jedoch gingen die Tiere bei den angewandten Versuchsbedingungen spätestens nach 30 Tagen ein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Struck, J., jr. u. *I. W. Sizer* (Div. of Biochem., Dept. of Biol., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Die Substratspezifität von Glutaminsäure-Dehydrogenase.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 260–266, 1960.)

Es wurde festgestellt, daß ein Enzym, das in Hühnerleber, Rinderleber und Schweinenieren auftritt, die von Diphosphopyridinnucleotid abhängige Oxydation von L-Leucin zu katalysieren vermag. Es zeigte sich, daß kristalline L-Glutaminsäure-Dehydrogenase die gleiche Reaktion bewirkt. Die hier erhaltenen Beobachtungen stützen die Annahme, daß die Oxydation von Leucin, ebenso wie die anderer L-α-Aminosäuren, auf die nichtspezifische Wirkung von L-Glutaminsäure-Dehydrogenase zurückgeführt werden kann. Ihr optimaler p_H-Wert variiert mit dem Substrat und beträgt 8,4 für Glutamat, jedoch 9,8 für Leucin.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Gaines, G. L. u. *R. Cannon* (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y., USA). **Die Energetik physikalisch adsorbierter Filme. Der Gebrauch von Krypton zu Oberflächengrößen-Bestimmungen.** (J. Physic. Chem. **64**, 997–1000, 1960.)

Ob ein Gas an einer soliden Oberfläche in einer völlig monomolekularen Schicht adsorbiert wird, bevor die Bildung weiterer Schichten einsetzt, und ob der Zeitpunkt der ersten abgeschlossenen Schichtbildung experimentell bestimmt werden kann, hängt von geeigneten Oberflächenmessungen ab. Die BET-Methode verwendet Krypton, während *Malden* und *Marsh* sowie *Honig* und *Reyerson* auf Grund theoretischer Überlegungen die universelle Anwendbarkeit des Kryptons ablehnen und Stickstoff vorziehen. Hier wird bewiesen, daß durch einfache energetische Betrachtungen des adsorbierten Filmes unter den normalen Bedingungen zunächst eine vollständige monomolekulare Schicht ausgebildet wird, unabhängig davon, ob man Krypton oder Stickstoff einsetzt. Die Kritik der BET-Krypton-Methode scheint nach *Gaines* unbegründet zu sein. Schwierigkeiten treten bei den Edelgasen nur dann auf, wenn die Adsorber-Oberfläche – im Experiment wurden *Linde*-Molekularsiebe 4a verwendet – durch physikalische oder chemische Adsorption verunreinigt ist. Bei exakten Oberflächenmessungen tritt dies aber nicht auf. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Goodknight, R. C., W. A. Kilikoff, jr. u. *I. Fatt* (Dept. of Mineral Technol., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Der Fluß und die Diffusion in porösen Medien mit „dead-end" Porenvolumen außerhalb des Gleichgewichts.** (J. Physic. Chem. **64**, 1162–1168, 1960.)

Die konventionelle Behandlung des Flusses oder der Diffusion in porösen Medien außerhalb des Gleichgewichts bedient sich nur zweier Porenstrukturparameter: der Porosität und der Permeabilität für den Fluß bzw. der Porosität und Porenform für die Diffusion. Von *Fatt* und *Klute* wurde nun das „dead-end-Volumen" zur Erklärung der Vorgänge herangezogen. Es wird definiert als das Volumen, das die fließende oder diffundierende Komponente zwar enthält, in dem aber im Gleichgewicht gerade kein Fluß mehr stattfindet. In diesem Artikel werden Gleichungen für einen

Nicht-Gleichgewichtsfluß und eine Nicht-Gleichgewichtsdiffusion in allgemeiner Form abgeleitet. Für einige Bedingungen werden die Gleichungen gelöst und die Ergebnisse mit den ihnen entsprechenden Daten verglichen. Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse stimmen hervorragend überein und bestätigen somit gut die Gültigkeit der Gleichungen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Harrick, N. J. (Philips Laboratories, Irvington-on-Hudson, N. Y., USA). **Oberflächenchemie durch Spektralanalyse der innerlich total reflektierten Strahlung.** (J. Physic. Chem. **64**, 1110–1114, 1960.)

Eine der besten Methoden der Untersuchung von chemisorbierten Molekülen an soliden Metalloberflächen ist die Analyse des Infrarotspektrums der Oberfläche. So erhält man Aussagen über die Art und Bindung der chemisorbierten Körper. Hier wird das Phänomen der totalen inneren Reflektion behandelt und versucht, es auf das Studium der Oberflächenspektren optisch transparenter Materialien – beispielsweise Halbleiter – anzuwenden. Es wurde festgestellt, daß die Strahlung die Oberfläche durchdringt bis zu einer Tiefe, wie sie *Maxwells* Theorie voraussagt, und daß die Strahlung gegenüber der molekularen Absorption an der Oberfläche empfindlich ist. Die Wechselwirkung jeder einzelnen Reflektion ist vergleichbar mit einem einzigen Durchgang, wenn die Filmdicke gleich oder kleiner als die Durchdringungstiefe ist. Da viele totale innere Reflektionen keinen Energieverlust aufweisen, sollte diese Technik zur Untersuchung der Oberflächenchemie sehr empfindlich sein. Sie eignet sich vor allem für optisch transparente Stoffe und Filme, die sich auf optisch dichteren oder transparenten Dielektrika befinden können. Germanium–Luft- und Germanium–Polyäthylengrenzflächen werden untersucht.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Cannon, P. (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y., USA). **Die Adsorptionswärme von Argon und Krypton auf Molybdändisulfid. Aufspaltung der Enthalpien in rationale Komponenten.** (J. Physic. Chem. **64**, 1285–1289, 1960.)

Das Verhalten adsorbierter Filme wurde bisher selten quantitativ untersucht, da man den Einfluß des Druckes, bei dem die zweidimensionale Kondensation stattfindet, und das Wechselwirkungspotential zwischen den Gasatomen und der festen Phase als ausschlaggebend betrachtete. Neue Untersuchungen interpretieren die Adsorptionsenergie als Funktion des Bedeckungszustandes, der Temperatur und der Wechselwirkungen zwischen Gas und fester Phase einerseits und den Gasatomen selbst andererseits. Durch Untersuchung von Metallfilmen und Graphit konnte das Hauptproblem, die Trennung der einzelnen Variablen, gelöst werden. Die molaren integralen Adsorptionswärmen der Edelgase Argon und Krypton an oxidfreiem Molybdändisulfid werden als Funktion der Bedeckung dargestellt. Die Daten werden unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen diskutiert. Die Werte ergeben sich aus den fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Systemkomponenten, während die Berechnung der Dispersionskräfte für das Paar Gas/feste Phase nach der *London*-Methode möglich ist. Der Argonfilm zeigt einen Gas/Flüssigkeit-Übergang und der Kryptonfilm eine maximale eigene Wechselwirkungsenergie, die der halben Verflüssigungswärme entspricht. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Graham, D. (Organic Chem. Dept., Jackson Laboratory, E. I. du Pont de Nemours and Comp. Inc., Wilmington, Del., USA). **Das Versagen der Dispersionsenergieberechnung bei der Untersuchung der Adsorptionswärmen an Graphitkohlenstoff.** (J. Physic. Chem. **64**, 1089–1092, 1960.)

Die Adsorptionswärmen werden mit einigem Erfolg als Summe der Dispersionsenergien für die Wechselwirkung zwischen den betroffenen Körpern berechnet. Die Adsorptionen von Stickstoff an Diamant, amorphem Kohlenstoff und thermisch graphitisierter Holzkohle des Typs P 33 unterscheiden sich sehr wenig voneinander. In allen Fällen wird die erste Monoschicht vollständig ausgebildet. Der Einfluß der größeren Dichte des Diamanten ist im Fall der Graphitkohlen ausgeglichen durch den hier größeren Beitrag der Elektronen. Berechnete Dispersionsenergien führen nicht zu gleichen Ergebnissen und lassen die Möglichkeit anderer Formen elektronischer Wechselwirkung vermuten. Die gemessenen Adsorptionswärmen als Funktion der Bedeckung werden für die obigen Adsorber bei 90,4° K und 77,6° K angegeben. Die Adsorptionsdaten der Diamantprobe ergeben keine typische BET-Kurve, obwohl die Bedeckung, die einer ersten Monoschicht zugeordnet werden kann, klar nachzuweisen ist. Eine zweite Probe größerer Partikeln wurde mit gleichen Ergebnissen untersucht. Ursache für dieses Verhalten scheint ein hoher Grad von Heterogenität zu sein. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Kesavulu, V. u. *H. A. Taylor* (W. H. Nichols Labor., New York Univ., New York, N. Y., USA). **Wasserstoff-Chemisorption an Zinkoxidfehlstellen.** (J. Physic. Chem. **64**, 1124–1131, 1960.)

Es wird versucht, einen Überblick über geometrische und elektronische Ansichten über Katalysatoroberflächen zu geben. Die Adsorption von Wasserstoff an Zinkoxid zeigt zwei Maxima bei etwa 60° und bei 300°. Wiederholte Adsorptionsversuche bei 300° erhöhen die Adsorption bei 60°. Dieser Effekt wird einer Reduktion des ZnO zugeschrieben, wodurch stark polarisierte Zinkatome entstehen, die jeweils zwischen drei Sauerstoffionen im Bereich des negativen Potentials lokalisiert sind. Diese Atome scheinen für das Maximum bei 60° verantwortlich zu sein. Durch Oxydation der Oberfläche können diese Fehlstellen eliminiert werden, während es gelingt, sie durch Reduktion wieder zu regenerieren. Durch massenspektrometrische Analyse konnte die Entstehung von Wasser bei der Reduktion nachgewiesen werden. Durch verschiedene Heiz- und Abkühlversuche konnte gezeigt werden, daß der Typ A unabhängig vom Typ B ist, welcher für das Maximum bei 300° verantwortlich ist. Bei 150° läßt sich der Typ A entgasen, dessen eigene Kinetik allein untersucht werden konnte. Seine Aktivierungsenergie ist Null. Außerdem konnte der Wasserstoff-Deuteriumaustausch an A-Fehlstellen untersucht werden. Ein Mechanismus der Chemisorption am B-Typ wird diskutiert und der Einfluß der freien Elektronendichte im Kristallinnern beider Typen diskutiert.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kubokawa, Y. (Dept. of Appl. Chem., Coll. of Engng., Univ. of Osaka, Osaka Prefecture, Sakaishi, Osaka, Japan). **Adsorptionsgeschwindigkeit an einer heterogenen Oberfläche. Bestimmung der**

Verteilungsfunktion der aktiven Bezirke aus den Kurven der Adsorptionsgeschwindigkeit. (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1227–1228, 1960.)

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um quantitative Aussagen über die Heterogenität einer Oberfläche zu erhalten, d. h. die Verteilungsfunktion der aktiven Bezirke direkt aus den Kurven der Adsorptionsgeschwindigkeit. Diese wurde angewandt auf die Chemisorption, bei der die Desorption vernachlässigbar gering ist. Als Modellbeispiel dienten die Geschwindigkeitsdaten für die Wasserstoff-Chemisorption an Chromoxidgel und an $ZnO \cdot MoO_3$. Die Ergebnisse konnten befriedigen. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Leak, R. J. u. *P. W. Selwood* (Chem. Labor. of Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Die Chemisorption von Sauerstoff an Nickel.** (J. physic. Chem. **64**, 1114–1120, 1960.)

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit Nickeloberflächen wurden bisher zwei Punkte vernachlässigt: Erstens die klaren Unterscheidungen zwischen der Chemisorption und der beginnenden Oxydation sowie zweitens der Einfluß chemisorbierten Sauerstoffs auf die Magnetisierung des Nickels. Die Chemisorption des Sauerstoffs an Nickel-Silicium-Katalysatorsystemen wurde hier mit den Techniken des Niederfrequenzpermeameter und der Gasadsorption untersucht. Die Nickelteilchen waren im superparamagnetischen Bereich oder wenig größer. Eine neue Methode zur Unterscheidung zwischen tatsächlicher Chemisorption und Oberflächenoxidbildung wurde entwickelt. Sie beruht auf der Veränderung der magnetischen Anisotropieenergie in Nickelpartikeln von 100 Å Durchmesser. Eine mögliche Erklärung für die sogenannte Hydridanomalie bei der Chemisorption von Wasserstoff auf Nickel bei tiefen Temperaturen wird diskutiert. Die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Volumen geht aus den Adsorptionsisothermen für Wasserstoff und Sauerstoff an Nickel und Nickel/Kieselgur hervor, die für verschiedene Temperaturen zwischen $+25°$ und $-78°$ angegeben werden. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Lewis, P. H. (Texaco Res., Center, Beacon, N. Y., USA). **Der Einfluß der Sauerstoffadsorption an Aluminium/Nickel-Legierungen auf die K-Röntgenstrahlen-Absorption.** (J. Physic. Chem. **64**, 1103–1109, 1960.)

Während früher der chemisorbierte Zustand von Molekülen der Kohlenwasserstoffe, des Kohlenoxids und der aliphatischen Säuren an Metallkatalysatoren mit Hilfe der Infrarottechnik untersucht wurde, wird hier eine neue Technik eingesetzt, um die Unterschiede in der Absorption von Röntgenstrahlen festzustellen. An kleinen Nickelkristallen von 30 Å in einem Aluminiumkatalysator wird Sauerstoff chemisorbiert. Die unterschiedliche Röntgenstrahlenabsorption zeigt, daß die Nickel/Sauerstoff-Bindung an der Katalysatoroberfläche der Bindung in reinem, festem Nickeloxid entspricht. Die Daten deuten ferner darauf hin, daß der chemisorbierte Sauerstoff den p-Charakter der $4s$-Bande reduziert und den der $4p$-Bande erhöht. Es kann weiterhin angenommen werden, daß der Sauerstoff eine Lücke zwischen der fast gefüllten $3d$-Bande und der leeren $4p$-Bande erzeugt. Das Aluminium beeinflußt die kleinen Nickelkristalle nicht. Die Absorption des eingebauten Nickels entspricht den Werten des reinen Nickelmetalls. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen von Röntgenstrahlen eignen sich zur Messung der Reduktion des Nickeloxids zum Metall und zur quantitativen Ermittlung des Nickelgehaltes der Katalysatoren. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Ormsby, W. C. (Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Die Rolle der Oberflächenspannung bei der Bestimmung gewisser Eigenschaften von Ton-Wasser-Suspensionen.** (Ceram. Bull. **39**, 408–412, 1960.)

Verf. setzt sich mit der Plastizitätstheorie von *F. H. Norton* (Stretched Membran Theory, J. Amer. ceram. Soc. **31**, 236, 1948) und mit deren Variation durch andere Autoren auseinander. Durch Versuche über die Einwirkung nichtionischer, kationischer und anionischer Netzmittel auf das Sedimentations- und Filtrationsverhalten von Ton/Wasser-Systemen kommt er zu dem Ergebnis, daß die Oberflächenspannung nicht von primärer Bedeutung bezüglich der Plastizität und der von ihr abhängigen Eigenschaften der Tone ist, sondern daß die Anziehungs- und Abstoßungskräfte in diesen Systemen hauptsächlich elektrokinetischer Art sind und daß ionische Einwirkungen zwischen Tonteilchen und Flüssigkeit das Sedimentations-, Flockungs- und Peptisationsverhalten der Tone nach der einen oder anderen Richtung beeinflussen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Pace, E. L. u. *A. R. Siebert* (Morley Chem. Labor., Western Reserve Univ., Cleveland, O., USA). **Adsorptionswärmen und Adsorptionsisothermen für die Adsorption niedrig-siedender Gase an Graphit.** (J. Physic. Chem. **64**, 961–963, 1960.)

Neuere Arbeiten haben die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß anomal hohe Oberflächengrößen erhalten werden, wenn die BET-Theorie auf Gase von Stoffen mit sehr niedrigem Siedepunkt angewendet werden soll. So liefert laut *Schaeffer* Helium 2–3mal so große Werte auf Aktivkohle wie Stickstoff. Das gleiche wurde von *Tykodi* und *Aston* bei Neon auf Titandioxid beobachtet. Hier wird nun eine umfassende Untersuchung des anomalen Verhaltens für alle vorhandenen Gase von Stoffen mit niedrigem Siedepunkt auf Graphit – einer gut bekannten Oberflächenstruktur höchster Uniformität – angestellt. Beim normalen Siedepunkt jedes Gases wird die Adsorption von Stickstoff, Argon, Neon, Orthodeuterium, Parawasserstoff und Helium beobachtet und die Oberfläche nach BET bestimmt. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen des Gleichgewichtsdruckes und der differentiellen Adsorptionswärmen werden an Hand von ausführlichen Diagrammen mitgeteilt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Redmond, J. P. u. *P. L. Walker*, jr. (Dept. of Fuel Technol., Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Die Wasserstoffadsorption an Graphit bei erhöhten Temperaturen.** (J. Physic. Chem. **64**, 1093–1099, 1960.)

Es wird die Adsorption von Wasserstoff an bestimmten Graphittypen untersucht. Die Desorption von Wasserstoff an Reaktorgraphit folgt über einen Temperaturbereich von 1035–1375° der *Elovich*-Gleichung. Die Aktivierungsenergie der Desorption für einen Bedeckungsgrad von 0,32–0,68 wird angenähert mit $E = 137–42$ kcal/Mol eingeschätzt. Auch die Wasserstoffadsorption bei 1335° an Reaktorgraphit kann – als Grenzwert –

durch die *Elovich*-Gleichung beschrieben werden. Wasserstoffadsorptions-Isothermen sowohl für Reaktorgraphit als auch für spektroskopischen Graphit gehören zwischen 920 und 1495° dem *Tempkin*-Typ an. Jedoch bei Temperaturen oberhalb 1085° bestehen die Isothermen aus zwei linearen Bereichen mit auffallend verschiedener Neigung. Aus den Isothermen für 1335° und 1495° wird die Adsorptionswärme für Reaktorgraphit bei 0,5 bis 0,8 Bedeckungsgrad zu 58–56 kcal/Mol abgeschätzt. Es wird geschlossen, daß die Wasserstoffadsorption an C-Atomen der Kristallitecken stattfindet, während eine beträchtliche intrakristalline Adsorption ausgeklammert werden kann.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Rice, O. K. (Dept. of Chem., Univ. of North Carolina, Chapel Hill, N. C., USA). **Die Thermodynamik binärer Systeme und die Grenzflächenspannung am kritischen Punkt.** (J. Physic. Chem. **64**, 976–984, 1960.)

Von *Cahn* und *Hilliard* wurde eine thermodynamische Theorie der Oberfläche entwickelt, die als Grundlage für eine phänomenologische Untersuchung der Grenzflächenspannung in binären flüssigen Systemen am kritischen Punkt dienen kann. In dieser Theorie wird angenommen, daß die freie Energie binärer Systeme nicht nur von der Konzentration, sondern auch von deren Gradienten abhängt. Von Einfluß scheint die beobachtete kubische Form der Kurve im koexistenten Bereich zu sein. Es wird auf verschiedenen Wegen bewiesen, daß die Grenzflächenspannung in einem binären System in grober Annäherung proportional $(T_c - T)^{3/2}$ ist, wobei T die Temperatur und T_c die kritische Temperatur bedeutet. In einem flüssig/dampfförmigen System ist dagegen die Oberflächenspannung angenähert proportional $(T_c - T)^{4/3}$. Der Unterschied tritt auf, da in diesem Fall keine *Gibbs-Duhem*-Gleichung gilt. Die Zusammenhänge dieser Theorie mit der von *Tolman* werden aufgezeigt, Einflüsse der Druckänderung im Übergangsgebiet gedeutet und anschließend eine allgemeine thermodynamische Betrachtung binärer Systeme entwickelt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Rudd, D. F. (Dept. of Chem. and Metallurg. Engng., Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Über Adsorptionsphänomene bei der Papierchromatographie.** (J. Physic. Chem. **64**, 1254–1256, 1960.)

Die Papierchromatographie wurde zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen ausführlich von *Consden, Gordon* und *Martin* analysiert. Eine mathematische Analyse der Gleichgewichtsadsorption wird hier allgemein mitgeteilt. Diese Analyse zeigt die beiden Hauptpunkte der chromatographischen Phänomene, die Bewegung der Lösungsmittelfront und die Trennung der gelösten Zonen, auf. Während die Durchdringung der Papierzonen durch das Lösungsmittel dem *Fick*schen Gesetz folgt, wird die Bewegung der Lösung und deren Auftrennung in zwei Komponenten mathematisch nach der *Euler*-Methode durch numerische Integration ausgewertet. Die Trennung wird ermöglicht durch Unterschiede in der Konstante α der Adsorptionsisothermen für zwei Lösungen. Der Sekundäreffekt der Diffusion der Lösung wird hierbei vernachlässigt. Der Versuch auch diese zu berücksichtigen, führte zu Gleichungen, die den einfachen Gebrauch ausschließen. Ebenso wurde die Lösungsmittelverdampfung aus der Papieroberfläche nicht berücksichtigt, da die Versuche in der Praxis in gesättigter Atmosphäre ausgeführt werden. Diese einfache Analyse sollte nur Einblick in den fundamentalen Mechanismus der Adsorptions-Papierchromatographie gewähren.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Šišková, M. u. *E. Erdös* (Techn. Hochsch. f. Chem. u. Inst. f. physikal. Chem., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Adsorption aus Lösungen von Nichtelektrolyten an festen Adsorbentien. 2. Mitt.: Kompliziertere Modelle.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. **25**, 2599–2610, 1960.)

Für die in der 1. Mitt. (Coll. Czechslov. chem. Commun. **25**, 1729, 1960) aufgeführte vereinfachte Gleichung für das Gleichgewicht in Systemen aus festem Adsorbens und Lösung wird gezeigt, in welchem Umfange durch die Unberücksichtigung der Voraussetzungen über das Kraftfeld des Adsorbens und über die adsorbierte Schicht die Form der Adsorptionsisothermen beeinflußt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wade, W. H. u. *N. Hackerman* (Dept. of Chem., Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Immersionswärmen. 4. Mitt.: Das System Aluminium-Wasser. Veränderungen mit Partikelgröße und Entgasungstemperatur.** (J. Physic. Chem. **64**, 1196–1199, 1960.)

In früheren Arbeiten des gleichen Autors ist gezeigt worden, daß eine große Abnahme der Immersionswärme pro cm² mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Siliciumdioxids auftritt. Außerdem unterscheiden sich die meisten SiO_2-Proben in ihrer Entgasungstemperatur, da an ihrer Oberfläche sowohl physikalisch adsorbierte Wassermolekeln als auch chemisorbierte Oberflächenhydroxylgruppen existieren. SiO_2-Oberflächen, die ihre OH-Gruppen verloren haben, rehydratisieren sich aber zu langsam, um mit den üblichen Kalorimetern untersucht werden zu können. Amorphes sowie α- und γ-Aluminiumoxid mit Oberflächen von 0,222 bis 221 m²/g wurden zwischen 100° und 450° nach Entgasungsversuchen im Vakuum untersucht. Der Gewichtsverlust wurde als Funktion der Temperatur festgestellt. Gewöhnlich nimmt die Immersionswärme mit abnehmender spezifischer Oberfläche und zunehmender Entgasungstemperatur zu. Die Untersuchungen entsprechen einer normalen Al_2O_3-Oberfläche, bedeckt mit etwa 19 OH-Gruppen je 100 Å². Der Einfluß der kristallinen Modifikation des Aluminiumoxids auf ΔH_i läßt sich leider nicht exakt aufklären. Die γ-Al_2O_3-Oberflächenenergie wird aus Wärmekapazitätsmessungen zu 560 erg/cm² geschätzt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Zettlemoyer, A. C., Y.-F. Yu u. *J. J. Chessick* (Surface Chem. Labor., Lehigh Univ., Bethlehem, Pa., USA). **Adsorptionsstudien an Metallen. 9. Mitt.: Die Natur der thermischen Regenerierung von oxidbedecktem Nickel, Kobalt und Kupfer.** (J. Physic. Chem. **64**, 1099–1102, 1960.)

Russell und *Bacon* haben erstmalig beobachtet, daß mit Sauerstoff gesättigtes reduziertes Nickel bei 0° erneut weiteren Sauerstoff adsorbieren kann, wenn es zwischendurch im Vakuum auf 300° erhitzt wird. Das gleiche gilt auch für Kobalt und Kupfer, obwohl während der thermischen Behandlung kein Sauerstoff entweichen kann. Die Oxydation besteht also aus zwei Einzelschritten, wovon der erste

langsam, der zweite sehr schnell abläuft. Die Regenerierung könnte einer neuen Zuwanderung von Metallionen zur Metalloxidgrenzschicht zuzuordnen sein. Andere Theorien sprechen von einer Auflösung des Oxidfilmes im Metall oder von einer Kristallisation des Oxids, das freies Metall zwischen den Filmrissen auftreten läßt. Hier wird mit Hilfe organischer Dämpfe wie n-Propylamin und Essigsäure durch Messung der Adsorptionswärmen nachgewiesen, daß die Vermutung von *Dell* zu Recht besteht und Rekristallisation stattfindet. Die hohen Adsorptionswärmen an den reduzierten Oberflächen entsprechen den Werten für frisch reduzierte Metalle, während sie an den oxidbedeckten Oberflächen wesentlich niedriger waren. Der Umfang der irreversiblen Adsorption entsprach den Werten, die aus Wärmemessungen berechnet werden konnten. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

c) *Elektrische Grenzflächenerscheinungen*

Antropov, L. I. (Dept. of Appl. Chem., Indian Inst. of Technol., Kharagpur, Indien). **Die φ-Potentialreihe und ihre Anwendung auf einige elektrolytische Probleme. 1. Teil: Die Nullpunkte der Metalle und die Definition der φ-Potentialreihe.** (J. Indian Chem. Soc. **35**, 309–314, 1958.)

Nach einer kurzen Diskussion der einzelnen Methoden zur Bestimmung der zum Erreichen der Ladung 0 bei den einzelnen Metallen erforderlichen Potentiale ($\varepsilon_q = 0$) findet man die zuverlässigsten $\varepsilon_q = 0$-Werte zusammengestellt. Es wird nunmehr eine neue Anordnung vorgeschlagen, die φ-Potentialreihe, wobei unter φ-Potential die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential unter gegebenen Bedingungen und dem entsprechenden $\varepsilon_q = 0$-Wert verstanden wird. Bei der Diskussion der physikalischen Bedeutung des φ-Potentials ergibt sich, daß dieses ein Maß für die Ladung, ferner für die Änderung von Charakter und Grad der Dipolorientierung an der Grenzfläche Metall/Lösung bildet, außerdem steht es in enger Beziehung zur Struktur der elektrischen Doppelschicht an dieser Grenzfläche; auch der Ionenaustauschstrom im Gleichgewichtszustand des Systems Metall/Lösung steht im funktionellen Zusammenhang mit ihm.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Antropov, L. I. u. *S. N. Banerjee* (Appl. Chem. Dept., Indian Inst. of Technol., Kharagpur, Indien). **Die φ-Potentialreihe und ihre Anwendung auf einige elektrochemische Probleme. 2. Teil: Untersuchung der Inhibierungswirkung organischer Verbindungen.** (J. Indian Chem. Soc. **35**, 531–541, 1958.)

Die φ-Potentialreihe wurde zur Untersuchung der Inhibierung der Stahlkorrosion in saurer (H_2SO_4) Lösung mittels verschiedener organischer Verbindungen, wie Thioharnstoff, Diäthylamin, Anilin, Chinolin, β-Naphthochinolin und Pyridin, herangezogen. Hierzu wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Inhibitorwirkung durch Aufnahme der Elektrokapillarkurven des Hg verfolgt. Die Möglichkeit zum Vergleich mit den Verhältnissen beim Stahl ergibt sich daraus, daß die Ladungen und die Bedingungen der physikalischen Adsorption an der Oberfläche von zwei verschiedenen Metallen, die im Kontakt mit Lösungen stehen, einander ähnlich sein müssen, wenn die φ-Potentiale der beiden Metalle weitgehend gleich sind. ($\varphi_{Fe} = -0{,}26$; $\varphi_{Hg} = 0{,}21$ V). Die Übereinstimmung zwischen dem aus den Elektrokapillarkurven geschlossenen Verhalten und Literaturwerten für die Inhibierung der Stahlkorrosion ist befriedigend. Es wird gezeigt, daß die φ-Potentialreihe eine Grundlage zur Ermittlung der wesentlichen Bedingungen bilden kann, unter denen andere indirekte Methoden, wie z. B. Bestimmung der Differentialkapazität und der Unterdrückung der polarographischen Maxima, zu Ergebnissen führen können, die sich mit der direkten Bestimmung des Korrosionsrückganges unter dem Einfluß von Inhibitoren vergleichen lassen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kůta, J., J. Weber u. *J. Koutecky* (Polarograph. Inst. u. Inst. f. physikal. Chem., Tschechoslow. Akademie der Wiss., Praha, ČSR). **Einfluß adsorbierbarer Stoffe auf die polarographischen Ströme. 4. Mitt.: Momentane und mittlere Ströme irreversibler Prozesse in Gegenwart sich rasch adsorbierender geladener und ungeladener oberflächenaktiver Stoffe.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. **25**, 2376–2394, 1960.)

Aus der Theorie der momentanen polarographischen Ströme eines Depolarisators in Anwesenheit grenzflächenaktiver Substanzen werden die Gleichungen der Strommittelwerte für den Fall abgeleitet, daß an den mit der grenzflächenaktiven Substanz besetzten Elektroden oberflächlich keine Durchtrittsreaktion abläuft. Experimentell ließ sich zeigen, daß die Stromabfälle und die Verschiebungen der polarographischen Kurven nur für ungeladene grenzflächenaktive Substanzen im Einklang mit der Theorie stehen. Die bei der Reduktion positiv geladener Ionen in Anwesenheit grenzflächenaktiver Kationen beobachteten Abweichungen lassen sich durch eine Veränderung des elektrischen Feldes der Doppelschicht infolge spezifischer Adsorption der geladenen Teilchen erklären. Für den Fall rein kinetischer Ströme wurden die Gleichungen des momentanen und mittleren Stromes abgeleitet, die durch die Veränderung des ψ_1-Potentials in der Elektrodenschicht beeinflußt werden. Die theoretisch abgeleitete Form der i/t-Kurven ließ sich experimentell bestätigen, auch konnte aus den experimentellen Daten in einigen Fällen die Größe der Veränderung des ψ_1-Potentials ermittelt werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Machaczka-Janikowa, J. (Labor. of physic. Chem. and Electrochem., Jagellonian Univ., Cracow, Polen). **Elektrisches Grenzflächenpotential und Oberflächenspannung von Alkanol B.** (Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim., géol., géogr. **7**, 265–267, 1959.)

Für Alkanol B (E. I. du Pont de Nemours Co.), dessen grenzflächenaktiver Bestandteil das Na-Salz einer Alkylnaphthalinsulfonsäure ist, wurde in wäßrigen KCl-Lösungen eine starke Abhängigkeit für Grenzflächenspannung und elektrisches Grenzflächenpotential von p_H-Wert und KCl-Konzentration festgestellt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Newcombe, R. J. u. *R. Woods* (Dept. of Chem. and Biol., Coll. of Technol., Liverpool, Großbritannien). **Kinematographische Untersuchungen mit hoher Geschwindigkeit an der tropfenden Quecksilberelektrode.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 130–134, 1961.)

Unter Verwendung einer Hochgeschwindigkeits-Filmkamera wurde die Bildung von Queck-

silbertropfen photographisch aufgenommen. Dabei wurden einige interessante Ergebnisse erzielt hinsichtlich derer auf das Original verwiesen wird. Die Ergebnisse von *Smith* (Trans. Faraday Soc. **47**, 63, 1951) über die Beziehung zwischen Fläche und Zeit bei individuellen Tropfen konnten für einen Tropfen mit 1,7 Sekunden Bildungszeit bestätigt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pravdić, V. u. *M. Mirnik* (Inst. „Ruder Boskovic" u. Lab. of physic. Chem., Fac. of Sci., Univ., Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Elektrokinetische Untersuchungen in dispersen Systemen. 5. Mitt.: Das ζ-Potential von AgJ-Niederschlägen in Lösungsmittelgemischen.** (Croat. Chem. Acta **32**, 75–84, 1960.)

Der Einfluß von Gemischen aus Aceton und Wasser (I), Dioxan und Wasser (II) sowie Methanol und Wasser (III) auf das elektrokinetische Potential von Silberjodid-Niederschlägen wurde untersucht. Die gleiche Dielektrizitätskonstante des Mediums ergibt annähernd das gleiche ζ-Potential nur dann, wenn die Aktivität der das reversible Elektrodenpotential bestimmenden Ionen genügend groß ist, um ein stabiles ζ-Potential in wäßrigen Lösungen gleicher Zusammensetzung zu bedingen. Im isoelektrischen Gebiet ist im Falle der theoretisch ausgeglichenen Adsorption der positives und negatives Potential bestimmenden Ionen der Einfluß der Lösungsmitteldipole vorherrschend und spezifisch, auch ist die Dielektrizitätskonstante kein Maß für das elektrokinetische Potential. Der Mechanismus der das ζ-Potential bestimmenden Prozesse ist vielfältig, und jede Extrapolation eines einzigen Parameters des Systems genügt nicht, um Antworten von allgemeiner Bedeutung zu liefern. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Bromley, J. u. *R. F. Strickland-Constable* (Imperial Coll., London, Großbritannien). **Die Rolle des Keimbildungsprozesses bei Reaktionen zwischen Kohlenoxid und Nickel.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1492–1500, 1960.)

Es konnte gezeigt werden, daß unter gewissen Umständen eine Gasreaktion, in welcher ein festes Produkt hergestellt wird, notwendigerweise durch diesen festen Körper katalysiert werden muß und daß in dessen Abwesenheit die Reaktion möglicherweise überhaupt nicht einsetzt. Wenn Kohlenoxid mit reduziertem Nickel reagiert, wird entweder freier Kohlenstoff oder ein metastabiles Nickelcarbid erzeugt. Bei der gegenwärtigen Untersuchung wurde festgestellt, daß bei einer CO-Reaktion bei 250° nur Carbid entsteht, während die Ausbeute bei 400° zu 100% aus freiem Kohlenstoff besteht. Wenn jedoch nach einer Umsetzung bei 400° erneut Kohlenoxid bei 250° zugesetzt wird, erhält man auch nur Kohlenstoff. Somit wird also in diesem Fall die Herstellung von freiem Kohlenstoff durch die Anwesenheit von bei 400° frisch erzeugtem C katalysiert. Ohne diesen katalytisch wirksamen Kohlenstoff ist die Herstellung bei 250° in der Tat unmöglich. Die Theorie der Katalyse von Gasreaktionen wird besprochen. Demnach werden C-Atome an der Nickeloberfläche gebildet und bauen zunächst eine monoatomare Graphitschicht auf, die nach außen hin weiter wächst, indem neue C-Schichten an der Kohlenstoff/Nickel-Grenzschicht entstehen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Zettlemoyer, A. C. u. *J. J. Chessick* (Surface Chem. Labor., Lehigh-Univ., Bethlehem, Pa., USA). **Untersuchung von Silicaten. 6. Mitt.: Saure Zentren in Kaolin und Silicium-Aluminium-Crackkatalysatoren.** (J. Physic. Chem. **64**, 1131–1134, 1960.)

Die Bestimmung der Stärke saurer Zentren bei verschiedenen synthetischen Crack-Katalysatoren auf Silicium/Aluminium- und Kaolinbasis wurde hier durchgeführt. Proben, die bei 400° unter Vakuum aktiviert worden waren, wurden bei 25° gesättigtem n-Butylamindampf ausgesetzt. Die im Vakuum chemisorbierte Menge und die desorbierten Anteile bei Temperaturen zwischen 25° und 400° wurden nicht quantitativ bestimmt. Die Desorptionskurven selbst aber geben Aufschluß über das Spektrum der sauren Zentren an den untersuchten Oberflächen. Quantitativ können die Desorptionsdaten mit der Benetzungswärme kombiniert werden, die als Funktion der Oberflächenkonzentration gemessen wird, um Kurven der differentiellen Wärme und der Energieverteilung zu erhalten. Zusätzlich wird die Zahl der Adsorptionszentren für Amin angegeben, die sich mit zunehmender Aktivierungsenergie ausbilden. Allgemein dient hier die Adsorption von Aminen verschiedener Größe zur Aufklärung der räumlichen Verteilung saurer Zentren.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Hampe, W. (Physikal. Inst. d. T. H. Darmstadt). **Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiliger Metallkolloide in großer Konzentration. 1. Mitt.: Bestimmung des Füllfaktors dünner Schichten eines Kolloids Gold-SiO_2.** (Z. Physik **152**, 470–475, 1958.)

Beschreibung eines Verfahrens zur direkten Bestimmung des Füllfaktors q (q = Metallvolumen/Gesamtvolumen des kolloiden Systems) von kolloiden Metalldispersionen in einem festen Medium, z. B. für ein System aus Au und SiO_2, wie es beispielsweise in Goldrubinglas vorliegt. Dazu werden das Metall (z. B. Au) und das Dispersionsmedium (z. B. SiO_2 als SiO) im Hochvakuum auf eine ebene Kieselglasoberfläche als Objektträger aufgedampft, wobei sich Korngröße und q-Werte durch Dosierung der Verdampfungsgeschwindigkeit beider Partner in weiten Grenzen entsprechend dem gewünschten System variieren lassen. Durch Messung der Schichtdicke der kolloiden Systeme (im Falle des Systems Au—SiO_2 nach Oxydation des SiO an der Luft) und Bestimmung der Wägungsdicke der Metallschicht, die sich auf dem Objektträger ohne das Dispersionsmedium niederschlägt, ergibt sich das Gesamtvolumen aller Metallteilchen im kolloiden System. Trotz großen experimentellen Aufwandes läßt sich q für Schichten aus kolloiden Systemen mit einer Dicke von $\sim$ 100 Å nur bis auf einen mittleren relativen Fehler von 15% angeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hampe, W. (Physikal. Inst. d. T. H. Darmstadt). **Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiliger Metallkolloide in großer Konzentration. 2. Mitt.: Experimentelle Ermittlung der Absorptionskurve und Deutung des Absorptionsmechanismus des Systems Gold—SiO_2.** (Z. Physik **152**, 476–494, 1958.)

Durch Angabe der komplexen Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Meßlichtes wird das anomale optische Verhalten des festen kolloiden Systems Au—SiO_2 (Golddispersion in SiO_2) unter Verwendung von Meßwerten über Füllfaktor, Korngröße und Kornform, Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen des Metalls in Luft und im Dispersionsmedium in Abhängigkeit von der Wellenlänge beschrieben, wobei der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante mit „Absorptionskurve" bezeichnet wird. Diese läßt sich im sichtbaren Spektralgebiet innerhalb der Meßgenauigkeit durch die Annahme einer Plasmaresonanz der Leitungselektronen in den einzelnen Metallkugeln erklären; die Dämpfung dieser Elektronen-Kollektivschwingung erfolgt durch reine *Ohm*sche Verluste, deren Größe auf die Einschränkung der mittleren freien Weglänge durch die Kugeldimensionen zurückgeführt werden kann. Abgesehen vom Gebiet der Band-Band-Absorption geht der Brechungsindex des Systems nicht ein. Der Verlauf der Absorptionskurve enthält als einzige charakteristische Materialkonstante des Au die Energie der *Fermi*-Grenze.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meehan, E. J. u. *W. H. Beattie* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Bestimmung der Partikelgröße von Silberbromidsol durch Lichtstreuungsmessungen.** (J. Physic. Chem. **64**, 1006–1016, 1960.)

Die Methoden zur Untersuchung der Kornbildung und des Keimwachstums an AgBr-Teilchen werden beschränkt durch das hohe Brechungsindex-Verhältnis – je nach Wellenlänge 1,67 bis 1,76 –, die Teilchengröße und die Polydispersität. Es werden hier 6 Lichtstreuungsmethoden untersucht, wovon 4 direkt auf der *Mie*-Theorie für kugelförmige Gebilde beruhen. Die beiden anderen haben die Ausdehnung der *Debye*-Näherung für Partikeln mit dem Brechungsindexverhältnis nahe 1,0 als Grundlage. Die Ergebnisse der Messungen werden mit elektronenmikroskopischen Werten verglichen und Abweichungen um 10% erhalten. Auch Messungen der spezifischen Trübung von Solen bekannter Konzentration bei zwei verschiedenen Wellenlängen können zur Abschätzung der Teilchengrößenverteilung herangezogen werden, da sie mit den elektronenmikroskopischen gut übereinstimmen. Die Experimente werden in Wasser und in Glycerin ausgeführt und deren Ergebnisse in zahlreichen Tabellen und Diagrammen angegeben.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Rai, R. S. u. *S. Ghosh* (Chem. Labors., Univ., Allahabad, Indien). **Untersuchung über Koagulation. 7. Mitt.: Natur des Zinn(IV)-oxidhydrates und Koagulation seines positiven Sols.** (Proc. Mat. Acad. Sci., India Sect. A **26**, 94–97, 1957.)

In gleichen Volumen von angesäuerten und ammoniakalischen wäßrigen Suspensionen von gut ausgewaschenem Zn-Oxidhydrat wurden die p_H-Werte nach Zusatz gleicher Mengen Wasser oder 0,4 n-K_2SO_4-Lösung bestimmt, ebenso in mit NaOH versetzten $SnCl_4$-Lösungen mit unterschiedlichen K_2SO_4-Gehalten, im letzten Fall in frischem Zustande und nach 4tägiger Alterung. Es zeigte sich, daß die basischen Eigenschaften des amphoteren Zn-Oxidhydrats im sauren Medium verstärkt werden, während es in alkalischem Medium sauren Charakter zeigt. Der isoelektrische Punkt liegt bei $p_H \sim 7$. Bei der Koagulation des sauren Sols durch K_2SO_4 erfolgt Adsorption der H-Ionen unter Verringerung der Acidität der Flüssigkeit. Wegen der raschen Alterung unter p_H-Zunahme ist ein positiv geladenes Sol von Zn-Oxidhydrat nur wenig stabil. In einer verdünnten Lösung von $SnCl_4$ erfolgt allmähliche Abscheidung eines weißen gelatinösen Niederschlages.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Lodge, J. P. jr., *J. Ferguson* u. *B. R. Havlik* (Chem. Res. and Develop. Air Pollutionengineering Res. Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, U. S. Public Health Serv., Cincinnati, O., USA). **Die Analyse von Mikropartikeln.** (Anal. Chem. **32**, 1206–1207, 1960.)

Zur Bestimmung der Ladungen und Teilchengrößen von Aerosolen der Schwefelsäure wurden bisher Methoden von *Gerhard* und *Johnstone* sowie *Lodge* und *Fanzoi* benutzt. Diese sind aber nicht spezifisch für Schwefelsäure. Durch Kombination beider Verfahren erhält man eine Technik, die zur Bestimmung des Wasserstoffions und des Sulfations herangezogen werden kann. Auf einem Kleinbildfilm als Unterlage wurde eine dünne Schicht Bromphenolblau mit Bariumchlorid und Natriumhydroxid erzeugt und in einer Nebelanlage mit 10%iger Schwefelsäure in wäßriger Lösung besprüht. Gleichzeitig wurde ein Objektträger mit Siliconölüberzug besprüht. Die Tropfengrößenverteilung im Siliconöl wurde durch direkte Mikroskopie bestimmt, unter der vereinfachenden Annahme, daß es sich um kugelförmige Aerosolteile handelt, während die Durchmesser der Reaktionspunkte im Polarisationsmikroskop ausgemessen wurden. Hierbei erschienen bei geeigneter Beleuchtung die Reaktionspunkte als milchig gelbe Flecken auf blauem Untergrund. Die theoretische Beziehung zwischen beiden Werten wurde von *Lodge* hergestellt. Die einzige Schwierigkeit besteht darin, daß der Durchmesser der Reaktionszone stark von der relativen Feuchtigkeit abhängt. Oberhalb 90% versagt das Verfahren.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Takagi, T. u. *T. Isemura* (Div. of physic. Chem., Inst. for Protein Res., Osaka Univ., Kita-ku Osaka, Japan). **Wechselwirkung grenzflächenaktiver Verbindungen mit Amylose.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 437–441, 1960.)

Es ließ sich zeigen, daß ein spezifischer Niederschlag gebildet wird, wenn ein ionogenes grenzflächenaktives Agens (untersucht an Natriumdodecylsulfat) einer Lösung von Amylose zugesetzt wird. Durch röntgenographische Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß dieser Effekt auf die Bildung eines Helix-Komplexes zwischen Amylose und der grenzflächenaktiven Verbindung zurückzuführen ist. Weiter wird aus einer Untersuchung über den Einfluß der grenzflächenaktiven Verbindung auf die Viskosität von Amylose-Lösung und aus dem Absorptionsspektrum des Amylose-Jod-Komplexes geschlossen, daß dieser gleiche Komplex selbst im gelösten Zustand gebildet wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Bastick, J. (Labor. de Chimie Minérale, Fac. des Sci., Univ.; École Nat. Supérieure des Ind. Chimiques, Nancy, Frankreich). **Beitrag zur Untersuchung der Struktur von Kieselgelen.** (Chim. et Ind. **8**, 9–13, 1957).

Mittels thermogravimetrischer Analyse im Temperaturbereich bis 1080° wurde die Dehydratation von sechs verschiedenen Kieselgelen (in Klammern Werte der scheinbaren Dichte) untersucht, nämlich von zwei halbtransparenten mikroporösen Xerogelen (0,68 bzw. 0,74), einem ultramikroporösen Xerogel (0,74), einem makroporösen opaken Gel (0,46), einem Aerogel extremer Feinheit, aber von glasigem Aussehen (0,036) und einem matten Levilitpulver (0,16), Die dabei eintretenden Strukturänderungen wurden durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen bei —195° verfolgt, wodurch jeweils die Berechnung der Oberfläche, des Gesamtvolumens und der Verteilung der Porenfläche in Abhängigkeit vom Porenradius ermöglicht wurde. Es erwies sich, daß die thermogravimetrische Kurve Auskunft über die Stabilität des Gels zu geben vermag, daß die Geloberfläche in der Regel mit der Menge des chemisch gebundenen Wassers ansteigt, ferner, daß der Wasserverlust beim Erhitzen des Gels von 100° auf 500° die Oberflächenausdehnung nicht beeinflußt, während sich dessen Struktur dabei stark verändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kuhn, W., H. J. Kuhn, B. H. Walters u. *G. Ebner* (Physik. chem. Inst. der Univ. Basel, Schweiz). **Änderung chemischer Gleichgewichte beim mechanischen Dehnen von Gelen.** (Z. Elektrochem. **64**, 658–662, 1960.)

Wenn ein Gelfaden, welcher als Folge einer an der Gelsubstanz vorgenommenen chemischen Änderung die Eigenschaft besitzt, zu dilatieren und zu kontrahieren, auf mechanischem Wege gedehnt wird, so tritt in dem den Faden umgebenden Einbettungsmedium eine Zunahme der Aktivität der die Kontraktion bewirkenden Reagenzien ein, bzw. eine Abnahme der Aktivität der Reagenzien, die die Dilatation bewerkstelligen. Die quantitativen Beziehungen zwischen diesen Verschiebungen des chemischen Gleichgewichtes durch die Aktivitätsänderung, des Elastizitätsmoduls und der für die Erzeugung einer Längenänderung erforderlichen Substanzmengen werden hier besprochen und abgeleitet. Es wird gezeigt, daß bei diesen Systemen mit der Bildung kristalliner Bereiche im Inneren der kontraktilen Gele zu rechnen ist. Die thermodynamischen Eigenschaften hängen stark von der Größe dieser mikroskopischen Bezirke ab, während außerdem noch die im System vorhandenen lokalen mechanischen Spannungen von Einfluß sind. Das Modell der Phasenbildung im Gel wird deshalb in der quantitativen Beschreibung durch eine hiervon unabhängige thermodynamische Beziehung ersetzt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Systeme

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Cohn, H. u. *S. Kesslinger* (Saint Louis, Miss., USA). **Reversible Inaktivierung von Chymotrypsin durch Sulfationen.** (J. Biol. Chem. **235**, 1365–1371, 1960.)

Das Gleichgewicht zwischen nativem und reversibel denaturiertem α-Chymotrypsin wurde als Funktion der Temperatur in saurem Medium untersucht. Als Kriterium der Denaturierung wurde die Löslichkeit genommen. Man fand, daß die reversibel denaturierte Form des Chymotrypsins mit Sulfat-Ionen reagiert und dabei eine enzym-inaktive Form bildet, die ein Hochpolymer mit einem Molekulargewicht von der Größenordnung 1×10^6 darstellt. Diese inaktive, polymere Form des Enzyms kann depolymerisiert und reaktiviert werden, indem man die Sulfat-Ionen „wegverdünnt" und die Lösung bis zu einer Temperatur erhitzt, oberhalb der die native Form reversibel denaturiert werden kann. Nach einer ausgedehnten Dialyse scheint die inaktive Form des Chymotrypsins weniger als ein Mol Sulfat pro Mol Chymotrypsin zurückzuhalten. Der Sulfat-Ionen-Einfluß auf die Inaktivierung und Reaktivierung ist nicht spezifisch, da das zweifach negativ geladene Pyrophosphat-Ion qualitativ zu den gleichen Ergebnissen führt. Weiter zeigte sich, daß Chymotrypsinogen und das Diisopropyl-phosphoryl-Derivat des Chymotrypsins in einer analogen Weise polymerisiert und depolymerisiert werden können. Schließlich werden die vielfältigen Änderungen der Struktur des Chymotrypsins, die bei diesen Transformationen auftreten können, diskutiert. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Edelhoch, H. (Bethesda, Md., USA). **Die Eigenschaften von Thyroglobulin. 1. Mitt.: Der Alkali-Effekt.** (J. Biol. Chem. **235**, 1326–1334, 1960.)

Das Molekulargewicht von Kälber-Thyroglobulin wurde mit Hilfe von Sedimentation/Diffusion und Lichtstreuung bestimmt. Beide Methoden geben einen Wert, der um $^2/_3$ Million liegt und durchaus in Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht von Schweine-Thyroglobulin steht. Das Kälber-Thyroglobulin wurde durch verschiedene p_H-Werte und Ionenstärken der Lösung einer Reihe von reversiblen Gestaltsänderungen unterworfen. Die erste Änderung dieses Typs führt zur Bildung einer Partikel, die die gleichen Sedimentationseigenschaften besitzt wie das α-Protein von *Lundgren* und *William*. Diffusion und Lichtstreuung zeigen jedoch an, daß es durch Dissoziation des Thyroglobulins in zwei Untereinheiten entstanden sein muß. Eine Erhöhung der Alkalität über p_H 9,5 bewirkt die Bildung von zwei neuen Sedimentationskomponenten, die nach den Untersuchungen mit der Lichtstreuung ein kleineres Molekulargewicht haben müssen als Thyroglobulin. Bei Zimmertemperatur wird Thyroglobulin bei p_H-Werten von über 11,4 denaturiert, und die Geschwindigkeitskonstante (erster Ordnung) der Denaturierung zeigt eine auffallende p_H-Abhängigkeit in diesem Bereich.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Edelhoch, H. u. *R. E. Lippoldt* (Bethesa, Md., USA.) **Die Eigenschaften von Thyroglobulin. 2. Mitt.: Der Einfluß von Natriumdodecylsulfat.** (J. Biol. Chem. **235**, 1335–1340, 1960.)

Die Einwirkung von Natrium-dodecylsulfat von niedriger Konzentration auf Thyroglobulin führt zur Dissoziation des Thyroglobulins in zwei Untereinheiten, ohne daß eine große Änderung in der Asymmetrie eintritt. Verwendet man das Detergens mit höherer Konzentration, so nimmt der Dissoziationsgrad zu, und zu gleicher Zeit zeigt sich bei beiden Molekülen eine beachtens-

werte Änderung der Reibungseigenschaften. In 0,02 molarem Na-dodecylsulfat gleichen Thyroglobulin und seine Dissoziationsprodukte in ihrem hydrodynamischen Verhalten unregelmäßig gewundenen Polyelektrolyten.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Gergely, J., M. A. Gouvea u. *A. Martonosi* (Boston, Mass., USA). **Untersuchungen an Actin. 2. Mitt.: Teilweise polymerisierte Actinlösungen.** (J. Biol. Chem. **235**, 1704–1706, 1960.)

Als Funktion der Mg^{++}-Ionen- und Actinkonzentration wurde die teilweise Polymerisation des Actins untersucht. Der Grad der Polymerisation, den man durch Ultrazentrifugation bei 90000 g erhielt, hängt nur von der Mg^{++}-Ionen-Konzentration ab und ist unabhängig von der Actinkonzentration im untersuchten Bereich von zwei bis sechs mg pro ml. Ergebnisse, wie sie zuerst von *Asakura* beschrieben worden sind, daß in teilweise polymerisierten Actinlösungen etwas Phosphat in Freiheit gesetzt wird, konnten bestätigt werden. Dieses Freiwerden von Phosphat ist maximal bei einer Mg^{++}-Konzentration, die etwa eine 50%ige Polymerisation bewirkt. Die hier aufgezeigten Ergebnisse unterstützen nicht die früher beschriebene Annahme, daß eine kritische Actinkonzentration existiert. Der vermutete Zusammenhang zwischen dem Freiwerden des Phosphats und einer möglichen G—F-Umwandlung des Actins im beständigen Zustand wurde einer Untersuchung unterworfen. Es wurde der Einbau von radioaktivem ^{14}C-Adenosin-5′-triphosphat in das Molekül beobachtet. Die Ergebnisse zeigten, daß nur etwa 10 bis 20% der Mengen eingebaut werden, die nach der obigen Theorie berechnet worden waren. Die Resultate werden von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (Houston, Tex., USA). **Die optische Rotationsdispersion von Bence-Jones-Proteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **85**, 89–96, 1959.)

Die Rotationsdispersion von zehn Einzelproben des *Bence-Jones*-Proteins wurden untersucht. Obgleich die optische Drehung der Proben innerhalb eines gewissen Bereiches variierten, fand man, daß ihre Dispersionskonstanten sehr klein waren. Sie lagen zwischen 178 und 209 mμ. Bei der Denaturierung vergrößern sie sich auf 215–223 mμ, was durchaus der Größenordnung entspricht, die man gewöhnlich bei denaturierten Proteinen vorfindet.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (Houston, Tex., USA). **Optische Rotationsdispersion von kristallisierten Enzym-Proteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **85**, 532–539, 1959.)

Mit Hilfe der Spektropolarimetrie wurde die optische Rotationsdispersion von folgenden Stoffen untersucht: Carboxypeptidase, Chymotrypsinogen, α-Chymotrypsin, Ficin, Papain, Pepsin, Trypsin, Trypsinogen, Sojabohnen-Trypsin-Inhibitor, α-Amylase, β-Amylase, Taka-Amylase, Alkohol-Dehydrogenase, Aldolase, Glycerinaldehydphosphat-Dehydrogenase und Milchsäure-Dehydrogenase. Es wurde festgestellt, daß die einfache Regel von *Drude* für alle Beispiele Gültigkeit besitzt. Im nativen Zustand haben Pepsin und Trypsin-Inhibitor abnorm niedrige Dispersionskonstanten. Weiter zeigte sich, daß die Dispersionskonstante von Trypsin mit abnehmendem p_H-Wert ebenfalls abnimmt. Man konnte keine bedeutsamen Unterschiede zwischen den Dispersionskonstanten von Trypsin und Trypsinogen sowie zwischen denen von Chimotrypsin und Chymotrypsinogen finden. Die Rotationseigenschaften von Aldolase und Milchsäure-Dehydrogenase hängen von p_H-Wert und der Gegenwart von Ammoniumsulfat ab.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (Houston, Tex., USA). **Spektropolarimetrische Untersuchungen zur Stabilisierung von Serumalbumin mit grenzflächenaktiven Salzen.** (Texas Rep. Biol. Med. **17**, 106–113, 1959.)

Es wurden die spezifische Drehung und die Rotationsdispersion von Serumalbumin bestimmt, das mit grenzflächenaktiven Salzen bei hoher Temperatur behandelt worden war. Man fand, daß die Albuminlösungen, die auf 50° oder 70° erhitzt worden waren, bei Gegenwart passender, niedriger Konzentrationen von grenzflächenaktiven Salzen klar blieben und daß ihr optisches Rotationsvermögen keine Anzeichen einer Denaturierung beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigte. Denaturierung trat nur beim Erhitzen auf 80° und höher ein. Man konnte weiter feststellen, daß der isoelektrische Niederschlag unter anderem vom Konzentrationsgrad der Komponenten abhängig war. Systeme, die auf 70° erhitzt worden waren, zeigten eine geringere Stabilität bezüglich der Ausfällung beim isoelektrischen Punkt als solche, die auf 50° erhitzt wurden.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. u. *T. Ikenaka* (Houston, Tex., USA). **Disulfidbrücken und Konfiguration des menschlichen Serumalbumins. Zusammenhang von Viskosität, optischer Rotationsdispersion und Konfiguration.** (Makromol. Chem. **31**, 112–121, 1959.)

Es wurden die Auswirkungen der oxydativen und reduktiven Spaltung der Disulfidbrücken des menschlichen Serumalbumins auf Viskosität, spezifische Drehung und Rotationsdispersion untersucht. Das menschliche Serumalbumin wurde bei niedriger Temperatur mit Perameisensäure oxydiert. Die Ergebnisse zeigen, daß so oxydiertes Serumalbumin einen ungefalteten Polyelektrolyten darstellt. Weiter ergab sich, daß keine Peptidbindungen während des Oxydationsprozesses hydrolysiert wurden und daß etwa 90% aller —S—S-Bindungen zu —SO_3H oxydiert worden waren. Aus vergleichenden Viskositätsmessungen ging hervor (in 4m-Guanidiniumrhodanid), daß die —S—S-Brücken wichtig für die Faltenbildung der Kette sind und daß die Disulfidbrücken zum Teil solche Punkte der Polypeptidkette miteinander verbinden müssen, die voneinander entfernt stehen. Zum gleichen Schluß kam man auch bei Untersuchungen an Lösungen von reduziertem, carboxymethyliertem Albumin. Eine Bestätigung, daß eine Entfaltung der Kette eingetreten war, ergaben die Bestimmungen der optischen Rotations-Dispersions-Konstanten des oxydierten bzw. reduzierten Albumins. Ferner konnte festgestellt werden, daß in stark cystinhaltigem (linksdrehend) Albumin die spezifische Rotation nicht nur von der Konfiguration der Kette, sondern auch vom Cystingehalt abhängig ist. Für das Albumin wurde die Änderung der Konfiguration durch die Änderung der Dispersionskonstanten sicherer angezeigt als durch die Änderung der spezifischen Drehung.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Landridge, R., D. A. Marvin, W. E. Seeds u. *H. R. Wilson* (Wheatstone Lab., King's Coll., London, Großbritannien). *C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins* u. *L. D. Hamilton.* **Die molekulare Konfiguration der Desoxyribonucleinsäure. 2. Mitt.: Molekularmodelle und ihre Fourier-Transformationen.** (J. Mol. Biol. **2**, 38–64, 1960.)

Das *Watson-Crick*-Molekülmodell der Desoxyribonucleinsäure (DNS) wurde nach den aus den röntgenanalytischen Ergebnissen abgeleiteten Dimensionen aufgebaut. Die *Fourier*-Transformation der Struktur wurde berechnet und mit den in der 1. Mitt. beschriebenen Daten verglichen. Dabei zeigte es sich, daß das Modell modifiziert werden muß. Es werden verschiedene Modelle aufgebaut und ihre Justierung versucht, um vernünftige Übereinstimmung zwischen der *Fourier*-Transformation (aus der Rotation um die Helixachse) und den beobachteten zweidimensionalen Intensitätsdaten zu erhalten. Die Raumgruppe in den mikrokristallinen Fasern der DNS ist wahrscheinlich $P\,2_12_12_1$, und es sind 2 Orientierungen des DNS-Moleküls in der Elementarzelle möglich. Die eine Orientierung entspricht den dreidimensionalen Intensitätsdaten; dies bestätigt die Richtigkeit der Struktur. Als geringste Abstände zwischen den benachbarten Molekülen werden 2,7 Å zwischen den Sauerstoffatomen gefunden. Die Struktur ist dicht gepackt; jedes Nucleotid enthält zwei Abstände von 2,9 Å zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen. Ein Bindungswinkel differiert um mehr als 4° von denjenigen, die sich aus der Untersuchung der Kristallstrukturen der Komponenten der DNS und verwandter Verbindungen ergeben. Die Orientierung der Phosphatgruppen stimmt mit derjenigen überein, die sich aus der Messung der Absorption von polarisierter Infrarot-Strahlung durch DNS ergibt. Der Desoxyribose-Ring ist gefaltet, wie zu erwarten war, und das C_2-Atom liegt etwa 0,3 Å außerhalb der Ebene. Eine Näherungsmethode zur Berücksichtigung der Streuung durch Wasser bei Berechnung der Beugung aus der Struktur wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leach, S. J. u. *H. A. Scheraga* (Div. of Protein Chem. C.S.I.R.O. Parkville, Melbourne, Victoria, Australien; Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **UV-Differenzspektren und die innere Struktur von Proteinen.** (J. Biol. Chem. **235**, 2827 bis 2829, 1960.)

Da eine große Anzahl von Lösungsmittel- und Ioneneffekten Verschiebungen in den UV-Spektren von Proteinen bewirken können, ist es möglich, durch Verwendung von Hilfsdaten (z. B. p_H-Abhängigkeit der reversiblen Denaturierung) zu bestimmen, ob die Effekte in irgendeiner Weise auf die Wasserstoffbrückenbindungen in den Seitenketten zurückzuführen sind. Obwohl sich die p_H-Abhängigkeit der reversiblen Denaturierung nicht durch ein Modell erklären läßt, das die Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen voraussetzt, wird hierdurch nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Erscheinung durch hydrophobe Bindungen unter Einschluß elektrostatischer Effekte verursacht wird. Abgesehen davon, daß bei der Deutung von Differenzspektren große Vorsicht walten muß und jedes Protein praktisch isoliert zu betrachten ist, können diese wertvoll bei der Lokalisierung von Wechselwirkungen in den Proteinen sein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Martonosi, A., M. A. Gouvea u. *J. Gergely* (Cardiac Biochem. Res. Lab., Dept. of Med., Massachusetts General Hosp. and Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Untersuchungen über Actin. 4. Mitt.: Actin als Komponente des Myosin B.** (J. Biol. Chem. **235**, 3169–3173, 1960.)

Actin wurde aus Myosin B (natürliches Actomyosin) isoliert und hinsichtlich seiner chemischen und immunologischen Eigenschaften und seiner Reaktion mit Myosin charakterisiert. Die Dissoziation des natürlichen und des regenerierten Actomyosins durch Pyrophosphat wurde mittels Aussalzen und Ultrazentrifugierung nachgewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Munk, P., P. Kratochvíl u. *B. Sedláček* (Inst. f. makromol. Chem., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 23. Mitt.: Wärmedenaturierung und -aggregation menschlichen Serumalbumins in Phosphatpuffern.** (Coll. Czechslov. chem. Commun. **25**, 2611–2621, 1960.)

Bei der Wärmedenaturierung von Human-Serumalbumin entstehen mehrere Komponenten mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Durch Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen der denaturierten Lösungen konnte in begrenztem Umfange Aufklärung über Charakter und Größe dieser Komponenten gewonnen werden, was sich durch Sedimentations-, elektrophoretische und elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigen ließ. Die Abhängigkeit des Molekulargewichts der Proben von Denaturierungsdauer und Gyrations-Radius der vorliegenden Teilchen ermöglichte Schlußfolgerungen über den Mechanismus des Aggregationsprozesses und die Art der entstandenen Teilchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nixon, H. L. u. *A. Gibbs* (Rothamsted Experiment. Station, Harpenden, Hartfords., Großbritannien). **Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Struktur des Karotten-Mosaikvirus.** (J. Mol. Biol. **2**, 197–200, 1960.)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Karotten-Mosaikvirus zeigen eine deutlich definierte innere Struktur, die erkennen läßt, daß die Proteinschale dieses Virus aus 32 Untereinheiten in einer ikosaedrischen Anordnung besteht. Die aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen abgeleitete Struktur entspricht den röntgenographischen Daten; sie enthält Untereinheiten, die zwei strukturell verschiedene Bezirke besetzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pawlitschek, W. (Aschersleben u. Halle-Wittenberg). **Elektrische Doppelbrechung von Tabakmosaikvirus-Lösungen in Abhängigkeit von der Erwärmung.** (Z. Naturforschg. **15b**, 153–163, 1960.)

Einführend werden die Theorie der optischen Anisotropie von Lösungen mit stäbchenförmigen Partikeln sowie die theoretischen Grundlagen der Orientierungs-Doppelbrechung aufgeführt. Anwendung findet diese Theorie auf die Relaxationserscheinungen der Doppelbrechung einer TMV-Lösung bei einem elektrischen Wechselfeld in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurvenverläufe für die Phasenverschiebung der Doppelbrechung waren charakteristisch und reproduzierbar bei einer linear zunehmenden Erwärmung von $\Delta T/\Delta t = 1{,}5$ grad/min. Es erwies sich als sinnvoll, diese Kurven in zwei Zonen einzuteilen, deren

Grenze bei 50,5—52,5° lag. Die Grenze stellt den Beginn der Proteindenaturierung dar. Die Rotationsdiffusions-Konstante wurde sowohl mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Teilchenvermessung als auch aus der Phasenverschiebung des *Kerr-Effektes* berechnet. Beim Vergleich der Werte findet man Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Wie das Elektronenmikroskop zeigt, koaguliert das Protein des TMV bei der Denaturierung zu kugelförmigen Partikeln.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Saifer, A., A. H. Elder u. *F. Vecsler* (Brooklyn, N. Y., USA). **Elektrophoretische Untersuchungen der Ionenbeweglichkeit von Proteinen. 4. Mitt.: Der Einfluß von Fetten bei der Elektrophorese von menschlichem Serumalbumin in saurem Medium.** (J. Biol. Chem. **235**, 1346–1353, 1960.)

1. Menschliches Serumalbumin (*Cohn*-Fraktion V) gibt bei der Elektrophorese in Veronalpuffer (p_H 8,6, Ionenstärke 0,10) eine einzige Grenzschicht. Zwei aufsteigende Grenzschichten erhält man bei p_H 4,0 in einem Acetatpuffer von der Ionenstärke 0,10. In Acetat-NaCl (90%)-Puffer von p_H 4,2 und Ionenstärke 0,04 erhält man schließlich drei Grenzschichten. Es zeigt sich schließlich eine auffallende Asymmetrie zwischen aufsteigenden und abfallenden Grenzschichten.

2. Wird dem Albumin bei niedriger Temperatur Fett entzogen (z. B. durch Ätherextraktion), so erhält man bei der Elektrophorese eine einzige aufsteigende Grenzschicht sowohl in Acetat- (p_H 4,0) als auch in Veronal- (p_H 8,6) Puffersystemen. Zwei Grenzschichten erhält man noch im Acetat-NaCl-Puffer, aber die sich am langsamsten bewegende Grenzschicht resultiert vom Einfluß der Bindungen der Puffersäuren mit dem Protein.

3. Im Acetat-NaCl-Puffer (p_H 4,2) verursacht eine Zunahme der Albuminkonzentration eine äquivalente Zunahme im Niveau unterhalb des 1. und 3. Maximums. Das Niveau unter dem 2. Maximum bleibt konstant. Die ersten beiden Maxima scheinen das Ergebnis einer Isomerisierung zu sein, die vom gebundenen Fett abhängig ist.

4. Wenn man einen Acetatpuffer von der Ionenstärke 0,10 verwendet, um die dritte Grenzschicht zu eliminieren, so bewirkt die Zugabe von Dodecanol, Capryl- oder Ölsäure zum Albumin, das mit Äther behandelt worden war, daß die zweite Grenzschicht wieder erscheint. Bei einem molaren Verhältnis (Lipoid zu Albumin) von 5,0 ist das Albumin nur in der isomeren Form vorhanden, die bei der Elektrophorese als einzige Grenzschicht wandert.

5. Beim Durchleiten der Albuminlösung durch eine Ionenaustauscher-Säule tritt eine Dissoziation des Albumins ein. Durch das Abtrennen des Fettes kommt es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts, was zur Folge hat, daß der größte Teil des zweiten Maximums eliminiert wird. Bei einem konstanten Fettprotein-Verhältnis nimmt das 2. Maximum mit zunehmender Ionenstärke im Acetatpuffer (p_H 4,0) ebenfalls zu.

6. Das mit Äther behandelte Albumin (Fraktion V) gleicht in vieler Beziehung der „neuen Sorte" von Albumin, das *Schmid* aus der *Cohn*-Fraktion VI durch Fällung mit Schwermetallsalzen erhielt.

7. Die elektrophoretisch untersuchten Proben des menschlichen Serumalbumins im Acetatpuffer (90% NaCl) mit der Ionenstärke 0,04 zeigen zwei Typen von Reaktionen des Proteins mit dem sauren Medium: a) Isomerisation, b) Reaktion mit undissoziierter Puffersäure. Isomerisierung wird nur in 0,1 m Acetatpuffer und in 0,1 m NaCl-HCl beobachtet. Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, daß die gebundenen Fettsäuren und höheren Alkohole einerseits einen betonten Effekt auf die Isomerisierung ausüben, andererseits zeigen sie nur einen geringen Einfluß auf die Reaktion des Proteins mit undissoziierter Puffersäure.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Schmid, K. u. *A. Polis* (Boston, Mass., USA). **Elektrophoretisches Verhalten von normalem menschlichem Serumalbumin bei p_H 4,0.** (J. Biol. Chem. **235**, 1321–1235, 1960.)

Aus elektrophoretischen Untersuchungen geht hervor, daß die Bindung gewisser organischer Säuren mit menschlichem Serumalbumin in einem Puffer bei p_H 4,0 reversibel ist. Vor allem wurde das mit niederen Fettsäuren demonstriert. Die Bindung von jeder dieser Säuren mit dem Albumin kann durch eine Assoziationskonstante charakterisiert werden, die um so größer wird, je länger die C-Kette der Säure ist. In Puffersystemen, die mehr als eine organische Säure enthalten, treten competitative Bindungen zum Serumalbumin ein. Mit der gleichen elektrophoretischen Methode konnte die Reversibilität der Einwirkung von Itaconat-Itaconsäure auf Albumin in einem Acetat-Itaconat-Puffer gezeigt werden. Zwei Typen der reversiblen Einwirkung konnten beobachtet werden. Der eine Typ trat bei relativ niedrigen Itaconatkonzentrationen auf und führte von Proben mit zwei Bändern zu solchen, die nur ein Band aufwiesen. Bei höheren Itaconatkonzentrationen konnte man den anderen Typ beobachten, der eine Änderung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Albuminkomponente zeigte. Es wird angenommen, daß die undissoziierte Form gewisser org. Säuren (z. B. Fettsäuren) das Albumin durch Isomerisation nach folgender Gleichung stabilisiert:

$$\text{Albumin} + \text{Stabilisator} \rightleftarrows \text{Komplex}.$$

Daraus folgt, daß solche Proben bei der Elektrophorese eine einzige wandernde Grenzschicht zeigen müssen, da das Albumin und der Komplex dieselbe Nettoladung tragen. Die sich von den Säuren ableitenden Anionen können aber auch am Albuminmolekül gebunden werden. Die damit verbundene Änderung der Nettoladung bewirkt eine Änderung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Albuminkomponente. Wie ebenfalls durch elektrophoretische Untersuchungen gezeigt werden konnte, wirken bivalente Metallionen in verschiedener Weise auf Albumin ein, aber auch hier sind die Ergebnisse reversibel.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Schumaker, V. N. u. *B. Marano* (Dept. of Biochem., School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Ein p_H-Übergang im Sedimentationsverhalten der Desoxyribonucleinsäure.** (J. Biol. Chem. **235**, 2689–2704, 1960.)

Wird der p_H-Wert einer Lösung von Desoxyribonucleinsäure auf über 9 in Tris-hydroxymethyl-aminomethan-Puffer bei geringer Ionenstärke gesteigert, so tritt eine starke Vereinfachung der Verteilung des Sedimentationskoeffizienten ein. Das bei p_H-Werten unter 9 gewöhnlich beobachtete breite „Spektrum" der Sedimentationskoeffizienten wird in eine Anzahl scharfer, gut voneinander getrennter Spitzen bei höherem p_H-Wert aufgetrennt. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden Proben von Desoxyribonucleinsäure aus Bacterio-

phage und Kälberthymus untersucht. Geprüft wurden die Einflüsse von p_H-Wert, Ionenstärke, Konzentration und Wärmebehandlung auf die Verteilung des Sedimentationskoeffizienten und die Viskosität. Eine Theorie wurde entwickelt, um einige der experimentellen Beobachtungen zu erklären. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Stark, G. R., W. H. Stein u. *S. Moore* (The Rockefeller Inst., New York., N. Y., USA). **Reaktionen des in wäßrigen Harnstofflösungen vorliegenden Cyanats mit Aminosäuren und Proteinen.** (J. Biol. Chem. **235**, 3177–3181, 1960.)

Seit langem ist bekannt, daß sich in wäßrigen Lösungen zwischen Cyanat und Harnstoff ein Gleichgewichtszustand einstellt, z. B. in der Weise, daß eine 8 m-Harnstofflösung etwa 0,02 Mol Cyanat aufnehmen kann. Unter gemäßigten Bedingungen vermag Cyanat mit Aminogruppen unter Bildung von Carbamyl-Derivaten zu reagieren. Wird Ribonuclease in rein wäßriger oder in Harnstofflösung mit Cyanat in Kontakt gebracht, so tritt dadurch ein beträchtlicher Verlust ihrer enzymatischen Aktivität ein, wobei gleichzeitig die Bildung von ε-Carbamyllysin-Resten erfolgt, die sich nach Säurehydrolyse des modifizierten Proteins bestimmen lassen. Cyanat reagiert schneller mit Sulfhydryl- als mit Aminogruppen. Bei der Behandlung von Cystein mit einer äquimolekularen Menge von Cyanat trat Bildung von S-Carbamylcystein ein. Bei der Reaktion von Cystein, Glutathion oder β-Lactoglobulin mit Cyanat fiel die Konzentration der mit N-Äthylmalein-imid schnell ab. Sollen durch Harnstoff lediglich physikalische Änderungen des Proteins hervorgerufen werden, sollte man besonders auf Cyanatfreiheit des Harnstoffs achten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Thomas, C. A. jr. u. *A. T. Matheson* (Biophys. Dept., Johns Hopkins Univ., Baltimore, USA). **Die Intrinsic-Viskosität von ^{32}P-markierter Desoxyribonucleinsäure von Phagen.** (J. Mol. Biol. **2**, 5–9, 1960.)

Die Intrinsic-Viskosität (bei Gradienten 0 und Konzentration 0) von osmotisch gespaltener T 4-Bacteriophage wurde bestimmt. Aus einer Reihe von Gründen scheint in verdünnten Lösungen nur sehr geringe Aggregation des DNS-Proteins vorzuliegen, und die meßbare Viskosität ist durch die Molekeln der DNS ziemlich allein bestimmt. Der Wert der Intrinsic-Viskosität wird bei Änderung der Wachstumsbedingungen kaum verändert, ebensowenig, wenn die infizierten Bakterien mäßigen Dosen von Röntgenstrahlen oder ^{32}P-β-Zerfall-Strahlung ausgesetzt werden. Dies würde bedeuten, daß die DNS-Moleküle durch diese Behandlungen weder aneinanderhaften, noch gespalten werden. Sind diese Schlußfolgerungen korrekt, dann ist die durch Autoradiographie feststellbare große Untereinheit dieses gleichen Materials nicht eine Folge des Markierungsprozesses.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Treloar, L. R. G. (Brit. Rayon Res. Assoc., Healdgreen Labors., Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Berechnung der Elastizitätsmoduln von Polymerkristallen. 3. Mitt.: Cellulose.** (Polymer **1**, 290–303, 1960.)

Analog wie im Falle von Polyäthylen, Nylon und Terylen wurde nunmehr der Elastizitätsmodul für Cellulose-Kristalle in Richtung der Kettenachse aus den Kraftkonstanten für Bindungsspannung und Deformation des Valenzwinkels berechnet. Der sich ergebende Wert von $5{,}65 \cdot 10^{11}$ dyn/cm^2 liegt beträchtlich niedriger als bei früheren Bestimmungen, die von einem verschiedenen Strukturmodell ausgingen. Er ist weiter bedeutend niedriger als die beobachteten Moduln der stark orientierten Fasern von trockener Cellulose, wo der Wert etwa $1{,}1 \cdot 10^{12}$ dyn/cm^2 betragen kann. Da der Modul der Faser niedriger sein muß als der des Kristalls, liegt hier somit eine bedenkliche Diskrepanz vor. Es wird vermutet, daß diese auf die Vernachlässigung der sekundären Kräfte bei der theoretischen Behandlung zurückzuführen ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Waldmann-Meyer, H. (Biol. Inst. of the Carlsberg Found., København, Dänemark). **Thermodynamische Konstanten der Protonen-, Cadmium- und Zink-Bindung des Serumalbumins, bestimmt durch Zonenelektrophorese.** (J. Biol. Chem. **235**, 3337 bis 3345, 1960.)

Die Beweglichkeit des Serumalbumins in freier Lösung wurde mittels Zonenelektrophorese in Pufferlösungen bestimmt, die wachsende Mengen von Cadmium- oder Zinksalzen enthielten. Die durch die Metallassoziation hervorgerufene Beweglichkeitsänderung wird in Ladungseinheiten ausgedrückt mittels des Quotienten aus Ladung und Beweglichkeit, der sich durch Vergleich der Daten von Elektrophorese und Titration ergibt. Dabei war gute Übereinstimmung zwischen diesem Quotienten und dem theoretischen Wert festzustellen. Nach Kombination der Gleichungen für das Massenwirkungsgesetz im Falle der konkurrierenden Bindung an die Imidazolgruppen wurden die Assoziationskonstanten für Protonen und Metallionen aus der funktionellen Darstellung der reziproken Beweglichkeitsänderung gegen die Konzentration berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen ziemlich gut mit denjenigen überein, die sich nach anderen Methoden ergeben. Einige Hinweise deuten auf das Vorliegen von 17 Imidazolgruppen in Rinder- und Human-Serumalbumin. Nach dieser Näherungsmethode lassen sich quantitative Daten über die Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen ermitteln.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Warburg, O., W. Schröder u. *W. H. Gattung* (Berlin-Dahlem). **Über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Hämoglobin.** (Z. Naturforschg. **15b**, 163–166, 1960.)

Läßt man auf Hämoglobin Röntgenstrahlen einwirken, so entsteht Methämoglobin. Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß die Bildung des Methämoglobins durch das bei der Bestrahlung entstehende Wasserstoffperoxid bewirkt wird.
H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Yanari, S. u. *F. A. Bovey* (Central Res. Labors. of Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn., USA). **Deutung der Änderungen der UV-Spektren der Proteine.** (J. Biol. Chem. **235**, 2818–2826, 1960.)

Die bei der strukturellen Modifizierung von Proteinen auftretenden UV-Änderungen wurden hauptsächlich mittels der Differenzspektren untersucht und mit denjenigen verglichen, die bei den Spektren von aromatischen Aminosäuren unter analogen Bedingungen und in den Spektren aromatischer Modellverbindungen in Lösungsmitteln von unterschiedlicher Polarität und Polarisierbarkeit zu beobachten sind. Es zeigte sich, daß ein Differenzspektrum kein brauchbares Maß für eine

durch das Lösungsmittel bedingte Spektralververschiebung ist, da durch unterschiedliche Effekte die Absorptionsbereiche verbreitert werden und Absorptionsanstieg in verschiedenen Lösungsmitteln eintritt. Die induktiven Effekte benachbarter Ladungen, wie z. B. auf die Spektren von aromatischen Aminosäuren, sind zu klein, um Veränderungen in den Proteinspektren zu bewirken. Die spektralen Veränderungen, die beispielsweise bei p_H-Veränderungen beobachtet werden, müssen deshalb hauptsächlich auf Umlagerungen in der Sekundär- und der Tertiärstruktur zurückgeführt werden, obgleich die Möglichkeit von Feldeffekten infolge der ungewöhnlich engen Verbindung der Ladungen zu den aromatischen Gruppen nach den vorliegenden Daten nicht auszuschließen ist. Die Verschiebungen der kurzen Wellenlängen in den Bereichen der Phenylalanyl-Tryptophyl- und Tyrosylabsorption, die dann beobachtet werden, wenn Proteine (Pepsin, Ovalbumin, Rinderserumalbumin, Lysozym, Ribonuclease und Chymotrypsin) strukturell modifiziert werden, verlaufen parallel zu Änderungen in den Spektren von Benzol, Indol, bzw. Phenol, wenn diese aus Lösungsmitteln mit höherem in solche mit niedrigerem Brechungsindex gebracht werden, z. B. aus einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in Wasser. Die Veränderungen in den Spektren der Modellverbindungen lassen sich auf die unterschiedlichen Stabilitätsgrade der angeregten Zustände durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückführen. Die spektralen Veränderungen der Proteine stehen nicht im Widerspruch zu der Hypothese der hydrophoben Bindung der aromatischen Reste im nativen Protein. Bei der Denaturierung werden diese Reste einer vorwiegend wäßrigen Umgebung geringerer Polarisierbarkeit ausgesetzt. Die Verschiebungen im langwelligen Bereich der Spektren von Phenol, Tyrosin und ihrer Derivate in Harnstoff- und in Natriumacetatlösung werden nicht durch Dipol-Dipol- und Ion/Dipol-Wechselwirkung verursacht, wie von verschiedenen Seiten vermutet wurde. Auch diese Verschiebungen stehen in Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels. Durch die experimentellen Befunde ist die Möglichkeit eines Auftretens von Tyrosyl/Carboxylat-Ion/Dipol-Bindung in Proteinen nicht ausgeschlossen, außer im Falle des Pepsins, wo diese keinesfalls für die Größe der Änderungen in der Tyrosylabsorption verantwortlich sein kann. Die beobachteten Änderungen in der Tyrosylabsorption des Insulins nach Trypsinspaltung läßt sich ebensogut durch hydrophobe Bindung, wie auch durch Tyrosyl/Carboxylat-Wechselwirkung erklären; die damit verbundenen Veränderungen in der Phenylalanyl-Absorption sind jedoch durch letztere nicht allein zu erklären. Es wird die hydrophobe Bindung als allgemein anwendbare Hypothese vorgezogen, da sie die spektralen Änderungen der nichtpolaren aromatischen Seitenketten zu deuten vermag und keine spezifischen Konfigurationen im nativen Protein voraussetzt, um spezifische (und ziemlich schwache) Wechselwirkungen zu begleiten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Alexander, P. u. *D. J. Toms* (Chester Res. Inst., Roy. Cancer Hosp. u. Chem. Dept., Imp. Coll., London, Großbritannien). **Schutz gegen direkte Wirkung ionisierender Strahlen durch Substanzzusätze.** (Radiation Res. 9, 509–524, 1958.)

Durch Verfolgen der Änderungen des Molekulargewichtsmittelwertes durch Viskositätsmessungen in Chloroform bei 25° wurde die Beeinflussung des strahlenbedingten (γ-Strahlung aus ^{60}Co-Quelle) Abbaues in Filmen von Polymethylmethacrylat durch Zusätze der niedrigmolekularen Verbindungen Naphthalin und 8-Hydroxychinolin untersucht. Es zeigte sich, daß im Falle des 8-Hydroxychinolin die Schutzwirkung für Polymethylmethacrylat mit steigender Strahlendosis abnimmt und somit wahrscheinlich 8-Hydroxychinolin selbst Strahlenschädigung erleidet. Im Gegensatz dazu blieb die Schutzwirkung des Naphthalin im untersuchten Dosisintervall konstant. Durch Verwendung von ^{14}C-markiertem Naphthalin ließ sich nachweisen, daß die Menge des mit dem Polymer kombinierten Naphthalin geringer ist, als der Zahl der Kettenspaltungen entsprechen würde, die durch seine Gegenwart verhindert werden, weshalb das Strahlenschutzmittel nicht die Funktion eines „Klebstoffs" für gespaltene Ketten haben kann. Es wird vermutet, daß die Schutzwirkung von einem Übertragungsprozeß herrührt, bei dem die vom Polymer absorbierte Energie an die niedrigmolekulare Komponente im Intervall zwischen dem Eintritt der Ionisierung und der Ausbildung des Strahlenschadens abgegeben wird. Eine Stütze findet diese Theorie in der Beobachtung, daß viele Verbindungen (hier untersucht: Diphenylharnstoff, Phenol, α-Naphthylamin, β-Naphthylamin, α-Naphthol, β-Naphthol, Benzoesäure, 2,4-Dinitroanilin, Diphenyl, Triphenylmethan, Anthracen, Phenanthren, 2,4-Dinitrophenol, Pyren, Äthylharnstoff, syn-Dimethylharnstoff, Paraffin) sehr unterschiedlicher Konstitution Schutzwirkung zeigen, was bei Voraussetzung eines Regenerierungsmechanismus unverständlich wäre.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allen, G., G. Gee, D. Mangaraj, D. Sims u. *G. J. Wilson* (Dept. of Chem., Univ., Manchester, Großbritannien). **Zwischenmolekulare Kräfte und Kettenflexibilität in Polymeren. 2. Mitt.: Innerer Druck der Polymeren.** (Polymer **1**, 467–476, 1960.)

Die thermischen Druckkoeffizienten wurden für 12 Polymere unter Einschluß eines leicht vulkanisierten Naturgummis im Temperaturintervall von —20° bis +80° mittels eines Volumenkonstanz-Thermometers bestimmt. Aus diesen Daten wurden die inneren Drucke berechnet und mit den entsprechenden Dichten der Kohäsionsenergie verglichen. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des inneren Drucks von der molekularen Struktur ähnlich derjenigen ist, wie sie in Teil 1 für einfache Flüssigkeiten beobachtet wurde, ferner wurde erkannt, daß der innere Druck eines speziellen Polymers nicht wesentlich vom Polymerisationsgrad abhängt. Der Vergleich des Quotienten „innerer Druck/Dichte der Kohäsionsenergie" zwischen einfachen Flüssigkeiten und Polymeren läßt vermuten, daß durch die Beziehung: „Dichte der Kohäsionsenergie" = (Löslichkeitsparameter)^2 die zwischenmolekulare Kohäsion eines Polymers unterschätzt wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bär, F., W. Huber u. *H. Kuhn* (Physik. Chem. Inst. der Univ. Marburg/Lahn). **Über die Schwingungsstruktur der Ultraviolettbanden von Polyacetylenen.** (Z. Elektrochem. **64**, 551–559, 1960.)

Nach dem verfeinerten Elektronengasmodell werden bei der Elektronenanregung im Bereich der Hauptabsorptionsbande der Polyacetylene die

Dreifachbindungen um einen bestimmten Betrag verlängert, die Einfachbindungen um etwa denselben Betrag verkleinert, infolge der Abnahme der π-Elektronendichte in den Dreifachbindungen und der Zunahme in den Einfachbindungen. Somit wird vorwiegend eine symmetrische Valenzschwingung angeregt, bei der alle Dreifachbindungen gleichzeitig gestreckt werden. Für die Frequenz dieser Normalschwingung ergibt sich bei Zugrundelegung des Valenzkraftmodells ein Wert, der etwas größer ist als der Betrag, der sich aus dem Abstand der Schwingungsteilbanden erwarten läßt. Die Abweichung wird darauf zurückgeführt, daß bei Verlängerung der Dreifachbindungen die π-Elektronendichte in den Einfachbindungen ansteigt, die Gleichgewichtslänge der Einfachbindungen aber um einen gewissen Betrag abnimmt, der sich auf Grund des verfeinerten Elektronengasmodells angeben läßt.

Am Beispiel des Dimethyl-dodeka-hexains und Dimethyl-octa-tetrains wird durch eine nähere Analyse der Schwingung des Molekülgerüstes nach der Elektronenanordnung untersucht, wie weit neben der erwähnten Normalschwingung die weiteren Normalschwingungen mitangeregt werden. Die theoretischen Aussagen über die Lagen und Oszillatorenstärken der Schwingungsteilbanden werden von der Erfahrung bestätigt, woraus hervorgeht, daß das Elektronengasmodell auch Feinheiten im Dichteverlauf der π-Elektronenwolke im Grundzustand und im Anregungszustand richtig wiedergibt. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Baumann, U., H. Schreiber u. *K. Tessmar* (Forschungslab. der Röhm u. Haas GmbH., Darmstadt). **IR-spektroskopische Untersuchungen zur Taktizität von Polymethylmethacrylat.** (Makromol. Chem. **36**, 81–85, 1959.)

Die Infrarotspektrogramme je eines ataktischen, isotaktischen und syndiotaktischen Polymethylmethacrylat-Präparates im amorphen Zustand werden angegeben und ausführlich diskutiert. Ziel der Arbeit ist eine Bestimmungsmethode für den Gehalt an syndio- und isotaktischen Verknüpfungsstellen in ataktischen Polymeren.

Es treten deutliche Unterschiede in den Spektren auf, und zwar nicht nur, wenn feste Folien untersucht werden, sondern auch dann, wenn die Präparate in Chloroform gelöst werden. Es wird versucht, die durch die Taktizität veränderlichen Banden bestimmten Molekülgruppen zuzuordnen und aus der Intensität dieser veränderlichen Banden auf den Gehalt an taktischem Material zu schließen. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Blanchard, A. F. u. *P. M. Wootton* (Dunlop Res. Centre, Birmingham, Großbritannien). **Kettenverwicklung und andere sterische Effekte in vernetzten Polymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 627–649, 1959.)

In einer theoretischen Diskussion der Auswirkungen von sterischen Effekten der hochpolymeren Ketten und des Molekulargewichtes der Polymeren auf Elastizitätsmodul (G) und Quellungsgleichgewicht (Q) sowie der gegenseitigen Beziehung zwischen G und Q wird besonders der sterische Beitrag zu G in Abhängigkeit von der Biegsamkeit der Ketten und der Konzentration der Vernetzungsstellen behandelt. Als Demonstrationsbeispiel dient die theoretische Auffassung der Beziehung zwischen G und Q für mit Peroxyden und Schwefel vulkanisierten Naturkautschuk, die eine Abschätzung der relativen Einflüsse von sterischer Hinderung auf G und Q ermöglicht. Hieraus läßt sich auf der Basis bekannter chemischer Bestimmungen der Vernetzungsstellen die Absolutgröße des sterischen Effektes berechnen, wobei sich ein Beitrag zu G ergibt, der eine Funktion des Größenverhältnisses zwischen einem sterischen Parameter Ω und M_c, dem Molekulargewicht zwischen zwei Vernetzungsstellen, ist. $1/\Omega$ bildet ein Maß für die Biegsamkeit der Ketten. Aus der Bestimmung von G und Q über einen weiten Vernetzungsbereich läßt sich ein Maß für die molekulare Biegsamkeit gewinnen, zusammen mit der Bestimmung des Löslichkeitsparameters μ für Polymer und Lösungsmittel. Bei der experimentellen Untersuchung an vier Schwefelvulkanisaten (S-V) und zwei Peroxydvulkanisaten (P-V) von Naturkautschuk sowie zwei Proben von Krylen (LTP 1500) mit unterschiedlichen Schwefelgehalten ergab sich folgendes: Für die P-V hat μ bei Toluol als Lösungsmittel ziemlich konstanten Wert, bei den S-V dagegen nur bei niedrigen Vulkanisierungsgraden. Bei hohem Schwefelanteil ändert sich μ von 0,42 auf 0,45. Während sich P-V zum Vergleich der Biegsamkeit der Polymerketten eignen, ist bei S-V die Bestimmung der Abhängigkeit von μ vom S-Gehalt die zweckmäßigste Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades. Bei einem Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von 300000 des Naturkautschuks werden anscheinend je Vernetzungsstelle 8 S-Atome in den Anfangsstufen der Vulkanisation gebunden. In einem Anhang werden die Änderungen von μ für natürlichen Kautschuk in Toluol in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration des Naturkautschuks sowie μ-Bestimmungen für Naturkautschuk in n-Decan durch Vergleich mit der Quellung in Toluol und durch Vergleich von G mit der Quellung behandelt. Bestimmungen dieser Art ergeben neue Gesichtspunkte für die Untersuchung der Vulkanisierungsmittel und der strukturellen Unterschiede zwischen Polymeren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Burlant, W., D. Green u. *C. Taylor* (Chem. Dept., Sci. Labor., Ford Motor Co., Dearborn, Mich., USA). **γ-Bestrahlung von Copolymeren.** (J. Appl. Polymer Sci. **1**, 296–299, 1959.)

Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polymethacrylat, Styrol-Methylmethacrylat-Copolymere und Styrol-Methacrylat-Copolymere wurden bei 25° im Vakuum der Einwirkung von γ-Strahlung aus einer ^{60}Co-Quelle mit Dosen von 1,0 bis 10,0 Mrep ausgesetzt, wobei je 0,1 Mrep $58 \cdot 10^{18}$ eV von den einzelnen Polymeren absorbiert wurden. In jedem Falle wurden die Viskositätsänderungen und Gasausbeuten (in Mol Gas je Mol Polymer) nach der Bestrahlung bestimmt. Für Polystyrol wurde abweichend vom bekannten (0,045) unter gleichen Bedingungen aufgenommenen G-Wert für die H-Atome $G(\mathrm{H}) = 0{,}078$ gefunden. Die G(Gas)-Werte für bestrahltes Polymethylmethacrylat sind: H_2 0,27, CO 0,89, CO_2 0,35, $HCOOCH_3$ 0,5, CH_3OH 0,2, CH_4 0,63 bis 1,21. Bereits mit 1,0 Mrep konnte bis zu mehr als 80% Vernetzung des Polymethacrylat erreicht werden, das dabei freigesetzte Gasgemisch hatte die gleiche Zusammensetzung wie im Falle von Polymethylmethacrylat, doch war seine Menge geringer. Für das Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer wurde gefunden, daß Styroleinheiten das Copolymer vor Abbau bis zu einem Molenbruchanteil von 0,5 schützen, oberhalb dieser Konzentration sind die Strahlenwirkungen unabhängig von

der Zusammensetzung. Bei der Bestrahlung von Styrol-Methacrylat-Copolymeren wurde durch den Styrolanteil zwar ein Schutz gegenüber Gelierung erreicht, jedoch nahm mit seiner Menge gleichzeitig die Gasausbeute zu. – Die Gasentwicklung erwies sich bei Wiederholung der Bestrahlungsversuche bei —80° und —196° als nur schwach temperaturabhängig. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Chappel, F. P. (Res. Dept., Brit. Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Mon., Großbritannien). **Orientierung der amorphen und kristallinen Bezirke in Fäden aus Nylon 66.** (Polymer **1**, 409–417, 1960.)

Die Änderung in der Orientierung der Molekeln, die durch langsame Ausdehnung hervorgerufen wird, wurde in Fäden aus Nylon 66 durch Messung von Dichroismus und Doppelbrechung verfolgt. Der durch Anfärbung der Fäden mit dichroitischen Farbstoffen vor der Ausdehnung erfolgte Dichroismus ermöglichte die Messung der Orientierung der amorphen Bezirke, die Doppelbrechung dagegen die Orientierung der amorphen wie auch der kristallinen Bezirke. Die Orientierungen dieser Bezirke wurden dann als Funktion der Ausdehnung betrachtet. Es zeigte sich, daß die Orientierung der kristallinen Bezirke während sämtlicher Stufen der Dehnung derjenigen der amorphen Bezirke überlegen ist, vor allem jedoch in den ersten Stufen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chaudhury, P. B. R. (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Science a. Technol., Calcutta, Indien). **Untersuchungen über mechanisch-chemische Systeme. Teil IV.** (Makromol. Chem. **36**, 257–259, 1960.)

Die Dehnungsfähigkeit von partiell oder vollständig hydrolysierten Filmen aus Polymethylmethacrylat wird untersucht. Der *Young*-Modul eines 100% hydrolysierten Filmes liegt in der gleichen Größenordnung wie der eines Muskels. (10 dyn/cm².)

Wird ein Film mit einer Kraft von etwa 10^4 dyn/cm² gestreckt, so tritt keine dauernde Deformation ein und der Vorgang ist völlig reversibel. Die hohe Dehnungsfähigkeit des Films deutet auf die Struktur eines elastischen Gels. In dem System müssen starke Bindungen vorhanden sein, die ein Fließen verhindern. Da keine hauptvalenzmäßigen Vernetzungen vorhanden sind, werden die beobachteten Eigenschaften offensichtlich durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt.

Der Film nimmt sehr große Mengen an Wasser auf, und es wird angenommen, daß Wassermoleküle Brücken zwischen zwei Makromolekülen bilden, denn Wasser ist bifunktionell in Bezug auf die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden.

Von anderen Autoren wurde gefunden, daß die Gesamtdehnungsfähigkeit von der Anzahl der Vernetzungsstellen abhängt. Im vorliegenden Fall müßte eine Erniedrigung der Anzahl der Wasserstoffbrücken die Dehnungsfähigkeit des Filmes erhöhen. Das läßt sich experimentell nachweisen durch schrittweisen Ersatz des Wassers durch Alkohol, der pro Molekül nur eine Wasserstoffbrückenbildung eingehen kann.

Wird Wasser durch gleichfalls bifunktionelles Glykol ersetzt, so tritt eine Kontraktion des Films ein, die darauf beruht, daß Glykol aus sterischen Gründen besser geeignet ist als Wasser, als Brückenglied zu fungieren.
P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Conway, B. E. u. *M. L. Lakhanpal* (Dept. of Chem., Univ., Ottawa, Canada). **Untersuchungen über Polyoxypropylenglykole. 2. Mitt.: Abgeleitete thermodynamische Funktionen für die Systeme: Polyglykole–Methanol.** (J. Polymer Sci. **46**, 93–111, 1960.)

Die thermodynamischen Eigenschaften der Polyoxypropylenglykolfraktionen in Methanol, wie in der 1. Mitt. bestimmt, wurden mit verschiedenen statistisch-mechanischen Theorien verglichen. Der Wechselwirkungsparameter von *Flory-Huggins* wurde berechnet und seine Enthalpie- und Entropiekomponenten aus den Versuchsdaten bestimmt. Die Abweichungen von der Theorie von *Flory-Huggins* werden diskutiert. Die thermodynamischen Zusatzfunktionen für die freie Energie und Entropie der Mischung wurden berechnet, was zu dem Schluß führt, daß bei der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel starke Orientierungseffekte, wahrscheinlich Wasserstoffbrücken-Bindungen mit dem Lösungsmittel, beteiligt sind. Die Hydroxylendgruppen an den kurzkettigen Fraktionen spielen für das thermodynamische Verhalten der Lösungen eine wesentliche Rolle. Die Rolle der Orientierungseffekte wird durch Berechnung der partiellen molaren Enthalpie und der partiellen molaren Entropie des Lösungsmittels und Anwendung der Theorie von *Münster* für Polymerlösungen, bei welcher Orientierungseffekte wirksam sind, untersucht. Eine von *Münster* etwas abweichende halb-empirische Behandlung liefert für Polymerfraktionen mit Molekulargewichten von 150 und 1120 befriedigende Ergebnisse. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Conway, B. E. u. *S. C. Tong* (Dept. of Chem., Univ., Ottawa, Canada). **Untersuchungen über Polyoxypropylenglykole. 3. Mitt.: Quellungsgleichgewicht von vernetzten Polyurethan-Elastomeren.** (J. Polymer Sci. **46**, 113–127, 1960.)

Über die Messung des Quellungsgleichgewichts an drei aus Polyoxypropylenglykol dargestellten Polyurethan-Elastomeren wird berichtet. Werte für das Quellungsvolumen im Gleichgewicht (v_2) erhielt man durch Bestimmungen der Gewichts- und der Dimensionsänderungen. Als Lösungsmittel wurden Methanol, 1,4-Dioxan, Benzol und Wasser verwendet. Im Falle des Methanols wurden die Temperaturkoeffizienten des Quellungsvolumens abgeleitet. Werte für die Wechselwirkungskonstante zwischen Polymer und Lösungsmittel erhielt man aus dem Temperaturkoeffizienten des Quellungsvolumens, wie auch aus dem Quellungsvolumen und Bestimmungen der Elastizität, wie in der 4. Mitt. beschrieben wird. Die Beziehung zwischen dem Quellungsvolumen und der elastischen Retraktionskraft in gedehnten Elastomerproben wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Conway, B. E. (Dept. of Chem., Univ., Ottawa, Canada). **Untersuchungen über Polyoxypropylenglykole. 4. Mitt.: Elastische Eigenschaften von Elastomer-Derivaten.** (J. Polymer Sci. **46**, 129–138, 1960.)

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von drei aus Polyoxypropylenglykolen hergestellten Elastomeren wurde untersucht und die Komponenten der elastischen Retraktionskraft für eines der Polymeren bestimmt. Die Daten werden als Grundlage für die Deutung des in der 3. Mitt. beschriebenen Verhaltens beim Quellungsgleichgewicht benützt. Die Quellungsvolumen-Verhältnisse für in nichtpolaren Lösungsmitteln gequollene Elastomere

wurden zur Retraktionskraft bei gegebener Dehnung in Beziehung gesetzt, wobei sich die theoretisch erwarteten Verhältnisse ergaben. Der durch die Anzahl der elastischen Elemente je ccm gegebene Vernetzungsgrad wird in Beziehung zur Messung der Retraktionskraft und des Quellungsgleichgewichtes diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davies, M., G. Williams u. *G. D. Loveluck* (The Edward Davies Chem. Lab., Univ. Coll. of Wales, Aberystwyth, Wales, Großbritannien). **Dielektrische Untersuchungen an Polymeren. Die Relaxationszeiten von Polyäthylenglykolen.** (Z. Elektrochem. **64**, 575–580, 1960.)

Die dielektrischen Eigenschaften einer Reihe von Polyäthylenglykolen mit Molekulargewichten von 200 bis 29000 werden gemessen im flüssigen Zustand oder in benzolischer Lösung. Der durchgemessene Frequenzbereich geht herauf bis

$$8{,}5 \cdot 10^9 \text{ c/s } (\lambda = 3{,}4 \text{ cm}) .$$

Die gemessenen Relaxationszeiten sind in auffallender Weise unabhängig von der Konzentration und dem Molekulargewicht. Die gemessenen Werte der Lösung ändern sich nur um den Faktor zwei. Der Hauptwert der Relaxationszeit ($\lambda = 10 \cdot 10^{-12}$ sec) entspricht einer effektiven Größe der sich reorientierenden Segmente, die nur wenig mehr als der monomeren Einheit entspricht.

Aktivierungsenergie und Entropie werden bestimmt; ihre Größe stimmt überein mit der Annahme einer sehr einfachen flexiblen Struktur.

Die dielektrische Relaxation einiger hochviskoser wäßriger Lösungen wurde auch untersucht.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Grant, D. H. u. *N. Grassie* (Chem. Dept., Univ., Glasgow, Großbritannien). **Die thermische Zersetzung von Poly-t-butylmethacrylat.** (Polymer **1**, 445–455, 1960.)

Bei der thermischen Zersetzung des Poly-t-butylmethacrylats treten drei deutliche Reaktionen auf: Depolymerisation zum Monomer, Ester-Zersetzung zu Isobutan und Polymethacrylsäure, sowie Freiwerden von Wasser aus der entstehenden Säure, wobei Polymethacrylsäureanhydrid als nichtflüchtiges Produkt entsteht. Die Depolymerisation tritt zunächst schnell ein, wird jedoch bald inhibiert durch die Produkte der Ester-Zersetzung. Der Spaltungs- oder Entfaltungsschritt der Depolymerisationsreaktion kann anscheinend nicht ablaufen, bedingt durch die restlichen Anhydrideinheiten. Auf der anderen Seite können Methacrylsäureeinheiten sehr schnell gespalten werden, da monomere Methacrylsäure sich stets unter den flüchtigen Produkten in Spuren befindet, Die Phase der Esterzersetzung der Reaktion zeigt autokatalytisches Verhalten und ist wahrscheinlich durch einen katalytischen Effekt der Säureeinheiten auf die Zersetzung der benachbarten Estereinheiten bedingt, wofür ein Mechanismus diskutiert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grieveson, B. M. (Ministry of Aviation, Explosives Res. and Developm. Establishm., Waltham, Abbey, Essex, Großbritannien). **Die Glasübergangstemperatur in homologen Reihen von linearen Polymeren.** (Polymer **1**, 499–512, 1960.)

Glieder von drei homologen Reihen linearer aliphatischer Polyester wurden synthetisiert, und ihre Glas-Übergangstemperaturen werden angegeben. Die Theorie der Glasübergangstemperaturen in statistischen Copolymeren wird auf Polymere in homologen Reihen angewandt, indem diese als Copolymere der ersten Glieder dieser Reihen mit Polymethylen behandelt werden. Es wird gezeigt, daß jede Methylengruppe, die an ein Polymer angefügt wird, um das nächste Glied der Reihe zu bilden, einen konstanten spezifischen Beitrag zur Glasübergangstemperatur leistet, ebenso wie das der Zusatz jeder einzelnen Homopolymer-Einheit in einem statistischen Copolymer besorgt. Es besteht eine Diskrepanz zwischen den beobachteten und den berechneten Werten des Beitrages für die einzelne Methylengruppe.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hardisty, D. R. u. *S. M. Neale* (Manchester Coll. of Sci. and Technol., Manchester, Großbritannien). **Die Verwendung von permselektiven Membranen zur Bestimmung der Aktivität des Gegenions in einigen Polyelektrolytlösungen.** (J. Polymer Sci. **46**, 195–209, 1960.)

Verschiedene kationenselektive Membranen wurden auf ihr Verhalten gegen Natriumionen in verdünnter Lösung untersucht. Die Membranen aus oxydierter Nitrocellulose von *Söllner* wurden verwendet zur Bestimmung der Kationenaktivität in Lösungen von Himmelsblau FF, von Polyelektrolyten auf Cellulosebasis und von Natriumpolymethacrylat. Der Farbstoff verhält sich wie ein normaler Elektrolyt mit Wertigkeitstyp zwischen 1:2 und 1:4, während die Polyelektrolyten die übliche deutliche Kationenbindung zeigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kawasaki, A., J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue u. *K. Ito* (Dept. of Industrial Chem., Fac. of Engng., Kyoto Univ., Japan.) **Kristallines Polymethylmethacrylat.** (Makromol. Chem. **36**, 260–264, 1960.)

Durch Anwendung verschiedener Katalysatoren ist es den Autoren gelungen, kristallisiertes Polymethylmethacrylat herzustellen. Mit Calcium-Zinktetraäthyl oder mit n-Butyllithium wird das sogenannte F-Polymer, mit Lithium-Aluminiumtetraalkyl oder Diäthylcadmium wird das sogenannte G-Polymer gewonnen. Lösemittel und Polymerisationstemperatur werden angegeben. Beide Polymere enthalten kristalline Anteile; das F-Polymer ist teilweise unlöslich in Aceton und Chloroform, das G-Polymere ist löslich in Aceton. Die Polymeren werden fraktioniert und durch Infrarotspektroskopie und Röntgenbeugung näher untersucht. Die aufgeführten Diagramme werden eingehend diskutiert.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Krigbaum, W. R. u. *L. H. Sperling* (Dept. of Chem., Duke Univ. Durham, N. C., USA). **Die Gestalt von Makromolekülen. 3. Mitt.: Cellulose-Tricaproat.** (J. Physic. Chem. **64**, 99–108, 1960.)

Cellulose-tricaproat zeigt die Eigenschaften, die charakteristisch sind für ein starres, kettenförmiges Polymer. Die Intrinsic-Viskosität nimmt mit steigender Temperatur sehr rasch ab; das Verhältnis der Viskositätswerte in verschiedenen Lösungsmitteln ist unabhängig vom Molekulargewicht. In thermodynamisch guten Lösungsmitteln bleibt der molekulare Ausdehnungsfaktor α ungefähr 1 und ist unabhängig vom Molekulargewicht. Die Θ-Temperaturen für das Cellulose-tricaproat wurden in Dimethylformamid und in Dioxan-Wasser-Mischungen bestimmt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Lakhanpal, M. L. u. *B. E. Conway* (Dept. of Chem., Univ., Ottawa, Canada). **Untersuchungen über Polyoxypropylenglykole. 1. Mitt.: Dampfdrucke und Mischungswärmen in den Systemen: Polyglykole–Methanol.** (J. Polymer Sci. **46**, 75–92, 1960.)

An einer Reihe von Fraktionen von Polyoxypropylenglykolen des Molekulargewichtsbereiches von 150 bis 3350 in Methanol wurden thermodynamische Untersuchungen durchgeführt. Der Dampfdruck der Lösung und die relative Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels durch die Polymeren wurde in einem Spezial-Differentialmanometer im Temperaturbereich von —30° bis +28° untersucht. Die Mischungswärmen wurden für die Systeme in einem isothermen Phasenumwandlungskalorimeter mit Diphenyläther als Dilatometerflüssigkeit bestimmt. Die relativen partiellen molaren freien Energien wurden für Lösungsmittel und gelöste Komponenten ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ninomiya, K. u. *M. Sakamoto* (Physik. Chem. Labor., Dept. of Fisheries, Kyoto Univ., Maizuru, Kyoto, Japan). **Notiz über die Molekulargewichtsabhängigkeit von Mischeffekten beim Relaxationsverhalten von Polyvinylacetat-Filmen.** (J. Physic. Chem. **64**, 181–182, 1960.)

Der Relaxationsmodul einer Mischung von zwei fraktionierten Komponenten setzt sich nach folgender Gleichung zusammen:

$$E_m(t) = x_1 E_1(t/\lambda_1) + x_2 E_2 (t/\lambda_2) .$$

E_m (t) und E_i (t) sind die Relaxationsmoduln der Mischung bzw. der einzelnen Komponenten. Die Konstante λ_i soll nach der Theorie bestimmt sein durch folgende Gleichung:

$$\lambda_i = \overline{M}_m/\overline{M}_i.$$

$\overline{M}$ ist das Zahlenmittel des Molekulargewichtes der Mischung bzw. der Komponenten. In der vorliegenden Arbeit wird die Gültigkeit dieser Beziehung durch Bestimmung der Molekulargewichte auf osmotischem Wege geprüft.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Barnett, H. A. u. *A. Bartoli* (U. S. Steel Res. Labor., Monroeville, Pa., USA). **Die Behandlung spektrometrischer Daten mit kleinsten Quadraten.** (Anal. Chem. **32**, 1153–1156, 1960.)

Eine Behandlung spektrometrischer Daten nach der Methode kleinster Quadrate ergibt eine Gleichung zur Berechnung der Konzentration jeder der n Komponenten, gemessen bei n Wellenlängen. Auf diese Art können Absorptionskoeffizienten abgeleitet werden und zur Ableitung der Endgleichung in der üblichen Weise benutzt werden. Falls aber numerische Werte für die Koeffizienten unnötig sind, kann die Endgleichung auch direkt abgeleitet werden. Korrekturausdrücke für Abweichungen von der Linearität im Absorptions-Konzentrationsverhältnis können ebenfalls direkt erhalten werden. Die Behandlung der Daten wurde zur Entwicklung von Analysemethoden verschiedener kohlenchemischer Systeme entwickelt. Die Korrekturen der Abweichungen vom *Bouguer-Beer*-Gesetz werden für verschiedene Verbindungen abgeleitet. Daß die Methode auch zur Behandlung massenspektrometrischer Daten herangezogen werden kann, spricht für die allgemeine Anwendbarkeit.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Bryngdahl, O. u. *S. Ljunggren* (Inst. of Optical Res. and Dept. of Physic. Chem., Royal Inst. of Technol., Stockholm, Schweden). **Ein neues Interferometer zur Aufnahme von Brechungsindexgradienten, zur Untersuchung der Diffusion, Elektrophorese und Sedimentation.** (J. Physic. Chem. **64**, 1264–1270, 1960.)

Zur Registrierung der Konzentrationen ebener Flüssigkeiten gibt es viele Methoden. Welche bevorzugt wird, bestimmen oft die äußeren Umstände. Als besonders universell geeignet erscheint die Messung des Brechungsindexgradienten zum Studium der Diffusion, Sedimentation und Elektrophorese. Allerdings müßte ein scharfes Bild der Zelle auf der photographischen Platte entstehen, um alle Unreinheiten und Fehlerquellen unter Kontrolle zu haben. Die Methode sollte einfach zu handhaben sein und unabhängig von mechanischen Erschütterungen. Außerdem müßten die Interferenzen zwischen Strahlen mit nur wenigen Wellenlängen Unterschied erzeugt werden. Durch Verwendung und geeignete Kombination von doppelbrechenden *Savart*-Platten konnte ein Interferometer hergestellt werden, das allen obigen Ansprüchen genügt. In der Handhabung ist es so einfach, daß es zu Routinemessungen eingesetzt werden kann. Der Abstand zwischen den Interferenzrändern kann durch Variation der Anordnung leicht verändert werden. Die Theorie der optischen Methode und eine Fehlerabschätzung sowie einige Meßergebnisse werden mitgeteilt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Luck, W. (Hauptlabor. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein). **Über Streulichtfehler bei spektroskopischen Kompensationsmessungen.** (Z. Elektrochem. **64**, 676–680, 1960.)

Bei modernen registrierenden Zweistrahl-Spektralphotometern wird die Meßlösung mit dem Lösungsmittel verglichen, um dessen Einfluß zu eliminieren und nur die Adsorption der gelösten Substanz zu bestimmen. Durch Streulicht, das auch bei den besten Instrumenten auftritt, können beträchtliche Fehler auftreten, die hier besprochen werden. Experimentell und theoretisch wird gezeigt, daß die Streulichteinflüsse zu Extinktionserniedrigungen, zur Aufspaltung von Banden in Doppelbanden und zu Wellenlängenverschiebungen führen können. Es werden ausführliche Rechentafeln angegeben, mit deren Hilfe eine Abschätzung der Intensitäten des Streulichtes möglich ist. Geräte mit geringem Streulicht erlauben im kurzwelligen Ultraviolett die Aufnahme der Bandenschwingungsstruktur organischer Dämpfe bei niedrigem Dampfdruck. Als Beispiel wird das Dampfspektrum des Dicycloheptadien bei Zimmertemperatur angegeben, das mit einem leistungsfähigen Gerät mit Doppelmonochromator aufgenommen wurde. Die Aufnahme von Spektren im Dampfzustand eröffnet durch recht charakteristische Banden neue Möglichkeiten der spektroskopischen Analyse.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Luther, H. u. *H. Meyer* (Inst. für Brennstoffchemie u. Brennstofftechnik, Bergakademie Clausthal/Harz). **Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Kunststoff-Weichmachersystemen durch Ultrarotmessungen.** (Z. Elektrochem. **64**, 681–688, 1960.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Gehalt an Weichmachern in Kunststoffolien ultrarotspektroskopisch durch Intensitätsmessungen an Schlüssel-

banden der Komponenten bestimmt. Polyvinylchloride verschiedenen Molekulargewichts werden mit Dialkylphthalaten, Dialkylsebacaten, Alkylsulfonaten sowie Alkyl- und Arylphosphaten weichgemacht. Verschiedene Weichmacherkonzentrationen werden benutzt. Die Weichmacherverluste über bestimmte Zeiträume bei 10^{-3} Torr und 40 bis 100° werden nach dem oben angedeuteten Verfahren analysiert und daraus die Diffusionskoeffizienten berechnet. In der homologen Reihe der Di-n-alkylphthalate ist bei konstanter Temperatur und konstantem Molekulargewicht des Polyvinylchlorids der Logarithmus des reziproken Diffusionskoeffizienten dem Molekulargewicht des Phthalates proportional. Die gleiche Proportionalität besteht zwischen dem Diffusionskoeffizienten eines bestimmten Phthalates und dem Molekulargewicht des Polyvinylchlorids.

Im Bereich des Weich-Polyvinylchlorids ist der Diffusionskoeffizient nur wenig konzentrationsabhängig; erst im Einfrierbereich ändert er sich stark.

Für ein Vorliegen von stöchiometrischen Assoziaten mit „gebundenem" und „freiem" Weichmacher, das verschiedene Autoren annehmen, wurden keine Anhaltspunkte gefunden. Für alle untersuchten Weichmacher ist im Bereich des Weich-Polyvinylchlorids der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten einer Temperatur dem Logarithmus des Dampfdruckes dieser Substanz bei der gleichen Temperatur proportional.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Müller, H. (Physikal. Inst. d. Friedrich-Schiller-Univ., Jena). **Beschreibung einer US-Nachhall-Apparatur und kritische Untersuchungen der Schallabsorption in Flüssigkeiten bei 800 kHz.** (Z. physikal. Chem. **215**, 238–247, 1960.)

Beschreibung einer US-Nachhall-Apparatur, die das „allgemeine Nachhallverfahren" benützt. Die verschiedenen Methoden, die aus der gemessenen Abkling-Konstante die Flüssigkeitsabsorption zu bestimmen gestatten, werden kritisch untersucht. Als allgemein brauchbar wird die Eichung der Apparatur durch einen Satz von Eichflüssigkeiten betrachtet, während die sogenannte „Wasserkorrektur" mit einem systematischen Fehler behaftet ist und die Absolutbestimmung des Absorptionskoeffizienten nur für hinreichend große Meßgefäße Gültigkeit besitzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Orr, C. u. *R. A. Martin* (Georgia Inst. of Technol., Atlanta, Ga., USA). **Apparatur zum thermischen Niederschlagen von Aerosolen für kontinuierliche Probenahme.** (Rev. Sci. Instruments [N.S.] **29**, 129–130, 1958.)

Beschreibung einer Apparatur, die die Vorteile der thermischen Niederschlagsmethode für Aerosolteilchen (z. B. aus Staub und Rauch), nämlich hohe Sammelkapazität und Ermöglichen einer direkten mikroskopischen Prüfung auf dem Substrat, optimal ausnützt. In dieser wird ein Papierstreifen oder ein Kunststoff-Film kontinuierlich langsam über eine gekühlte Platte bewegt, über der sich eine geheizte Platte befindet, in die zentral ein Kamin eingelassen ist. Durch diesen entweicht das teilchenfreie Gas (z. B. reine Luft), das als Aerosol von den Plattenrändern aus in den Raum zwischen Sammelmedium und heißer Platte angesaugt wurde, wo die in ihm enthaltenen Schwebstoffe kolloider Dimensionen unter der Wirkung des thermischen Feldes auf dem Substrat niedergeschlagen wurden. Ein Temperaturgefälle von 4375° F/in. erweist sich als ausreichend bei einem Abstand von 0,02 in. zwischen Substratoberfläche und geheizter Platte und einer Fortbewegungsgeschwindigkeit des Substrats von 3–12 in./h. Die Einsauggeschwindigkeit der Aerosole betrug dabei 1 l/min.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Primak, W. (Argonne Natl. Labor., Lemont, Ill., USA). **Grenzflächenspannungskorrektur bei hydrostatischen Wägungen.** (Rev. Sci. Instruments [N. S.] **29**, 177–178, 1958.)

Bei der Bestimmung der Dichten von Kristallen auf 5 Stellen genau durch Ermitteln der Dichte einer Flüssigkeit, in der der betrachtete Kristall suspendierbar ist, wird die Meßgenauigkeit durch die von der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit auf den den Schwimmer haltenden Faden ausgeübte Kraft bedingt, die $-2\,\pi\,r\,\gamma \cdot \cos\,\Theta$ beträgt (r = Drahtradius, Θ = Kontaktwinkel). Durch Verwenden eines Drahtes aus einer 4:1 Pt/Ir-Legierung anstelle eines Drahtes aus Rein-Pt oder aus Pt/Rh-Legierung (9:1) läßt sich eine Reduktion des Drahtdurchmessers von 5 bis 10 mil auf 1′ mil erreichen. An solchen Drähten wurden nun die Kontaktwinkel für Wasser sowie Gemische aus $CHBr_3$, $C_6H_{13}OH$ und $C_5H_{11}OH$ (D. $\sim$ 2,6) und aus CH_2Br_2 und C_3H_7OH (D. $\sim$ 2,2) bestimmt. Die einzelnen Werte waren verschieden, je nachdem die Waage frei oder arretiert war, an deren Schalen der ein in die Meßflüssigkeit eintauchendes Gewicht tragende Draht zentral befestigt war. Es ließ sich zeigen, daß bei Verwendung solcher Meßwerte und des extrem dünnen Pt/Ir-Drahtes die für die Dichtebestimmung von Kristallen angestrebte Genauigkeit erreicht wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

West, R. (State Univ. New York Coll. of Ceramics at Alfred Univ., Alfred, N. Y., USA). **Ein vereinfachter Kontrolltest für Feinkeramiktone.** (Ceram. Bull. **39**, 413–418, 1960.)

Es wird eine Laboratoriumsfilterpresse beschrieben, die ähnlich einem bakteriologischen Filter aus einem cylindrischen Glasrohr und einer Druckanlage besteht. Aus der Messung der Filtrationsgeschwindigkeit, des Volumens und Gewichts des Filterkuchens und dessen Trockengewicht ergibt sich eine Beziehung zur spezifischen Oberfläche, der Trockenfestigkeit und Verarbeitbarkeit des Tones, d. h. zu dessen plastischen Eigenschaften.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Analyse

Felsenfeld, G. (Dept. of Biophys., Univ., Pittsburgh, Pa., USA). **Die Bestimmung des Kupfer(II)-Ions in Kupferproteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **87**, 247–251, 1960.)

Es wird gezeigt, daß das von vielen Autoren zur Bestimmung der Kupfer(II)-Ionenkonzentration in Kupferproteinen verwendete Reagens 2,2′-Bichinolin in Eisessig im Falle von Limulus-Hämocyanin zu ungenauen Ergebnissen führt, da in diesem Protein Sulfhydrylgruppen vorliegen, die die Kupfer(II)-Ionen reduzieren können. Diese Reduktion läßt sich durch Zusatz von drei Molen von *p*-Mercuribenzoat je Mol Kupfer verhindern. Die Reduktion des Kupfer(II)-Ions wird außerdem durch Modifizieren des Bichinolin-Reagens mit Äthylendiamintetraessigsäure verhindert. Die modifizierte Methode läßt sich allgemein auf die Mes-

sungen von proteingebundenen Kupfer(II)-Ionen bei Gegenwart von reduzierten Gruppen oder Molekeln anwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Holmes, R. u. *S. W. Wolfe* (Alfred I. du Pont Inst. of the Nemours Found., Wilmington, Del., USA). **Einfluß von Carboxymethylcellulose auf die Papierelektrophorese der Serumproteine.** (Arch. Biochem. Biophys. **87**, 13–18, 1960.)

Carboxymethylcellulose (CMC) wurde zur Steuerung der Elektroosmose während der Papierelektrophorese eingesetzt. Durch Steigerung der negativen Ladung auf der Matrix mit CMC wurde die Absorption bestimmter Lipoproteine und negativ geladener Substanzen reduziert. Diese Effekte wurden ausgenützt zur Untersuchung des Auftretens der α-Lipoproteine in Kälberserum und zu ihrer Trennung von anderen Komponenten, entweder mit oder ohne Verwendung von grenzflächenaktiven Substanzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maclaren, J. A. (Div. of Protein Chem., Wool Res. Labors. C.S.I.R.O., Parkville, Melbourne, Victoria, Australien). **Bestimmung der basischen Gruppen in Wolle durch Messung der Farbstoffaufnahme.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 175–178, 1960.)

Durch die Gegenwart solcher Reagenzien, die Wasserstoffbrückenbindungen zu lösen vermögen, konnte eine deutliche Steigerung der Geschwindigkeit der Aufnahme von sauren Farbstoffen (saure Form) durch Wolle aus wäßrigen Lösungen erreicht werden. Wolle absorbiert Orange II sehr schnell aus Lösungen in wasserfreier Ameisensäure. Bei Lösungskonzentrationen über 3 mÄquiv./l ist die Farbstoffaufnahme konstant bei 0,83 mÄquiv./g Merino-64-Wolle, was einem Äquivalent des Farbstoffes je basischer Gruppe entspricht. Die entwickelte Methode läßt sich auch zur Bestimmung von basischen Gruppen in chemisch modifizierten Wollen einsetzen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Palit, S. R. (Indian Assoc. for Cultivation of Sci., Calcutta, Indien). **Eine schnell auszuführende Präzisionsmethode zur Endgruppenbestimmung in Hochpolymeren.** (Makromol. Chem. **36**, 89–91, 1959.)

Die Methode beruht auf dem Prinzip der Reaktion eines Farbstoff-Ions mit einer ionisierbaren Endgruppe im Polymer. Man benutzt einen Farbstoff, der löslich in Wasser und unlöslich in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel ist, und ein Polymer mit den umgekehrten Lösungseigenschaften. Trägt die ionisierbare Gruppe des Polymers die umgekehrte Ladung wie das Farbstoffion, so kombinieren sich beide Ionen und die nichtwäßrige Phase wird gefärbt. Liegen die ionisierbaren Gruppen im Polymeren nur als Endgruppen vor, so läßt sich durch quantitative Auswertung der Methode das Molekulargewicht des Polymers bestimmen.

Die Methode wird qualitativ angewandt auf eine große Anzahl von Polymethylmethacrylat-Präparaten, die durch verschiedene radikalische Katalysatoren oder Redoxkatalysatoren polymerisiert sind. Es läßt sich zeigen, ob tatsächlich ionisierbare Endgruppen in den Makromolekülen vorhanden sind oder ob die Polymerisationsreaktion über OH-Radikale verläuft, wobei dann keine Reaktion mit den Farbstoffmolekülen eintritt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Ehlers, G. F. L. (Materials Central, *Wrightair* Development Div., Air Res. and Development Command, Wright Patterson Air Force Base, O., USA). **Beziehung zwischen Struktur und Wärmebeständigkeit von Epoxydharzen.** (Polymer **1**, 304–313, 1960.)

Eine Reihe von Polycarboxylsäuren, Anhydriden, Phenolen, Aminen und Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Härter für Epoxydharze geprüft und die entstehenden Produkte hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität getestet. Das wesentliche Ausgangsmolekül der Harze, Bis-Phenol A, wurde auch durch andere Diphenole ersetzt. Das thermische Verhalten dieser Harze wurde mit ihrer Struktur verglichen. Trotz einer gewissen Instabilität der Esterbildung hatten die durch Anhydrid gehärteten Harze die höchste Wärme-Verzerrung und zeigten die beste Alterungsstabilität. Der BF_3-Amin-Komplex ist als Katalysator wirksam, besonders bei solchen Harzen, die mehr als 2 Epoxydgruppen besitzen. Phenole und Amine gaben als Härter die niedrigsten Werte für die Wärmeverzerrung. Von den untersuchten Anhydriden erwies sich Pyromellitindianhydrid als das beste, hierauf folgte Maleinsäureanhydrid. Das Anhydrid der 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-(2.2.1)-5-hepten-2.3.-dicarboxylsäure bewirkte gute Härtung und hohe Wärmeverzerrung, zeigte jedoch geringe Alterungsstabilität. Wurde Bisphenol A durch Naphthalin-, Diphenyl- oder Diphenylsulfon-Derivate ersetzt, so wurde damit eine Erhöhung der Wärmeverzerrung erreicht. Es scheint jedoch, daß Strukturen wie die des Resin B zweckmäßiger sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hale, D. K. u. *D. J. McCauley* (New Materials Group, Natl. Chem. Labor., Teddington, Middlesex, Großbritannien). **Struktur und Eigenschaften heterogener Kationenaustauscher-Membranen.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 135–149, 1961.)

Untersucht wurden die Eigenschaften heterogener Ionenaustauschermembranen, die aus feinverteilten sulfonierten Polystyrolharzen und Polyäthylen hergestellt waren. Die Einflüsse von Harzgehalt und Verzweigungsgrad des Harzes auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wurden untersucht. Dabei wurde gezeigt, daß, wenn eine trockene Ionenaustauschermembran des heterogenen Typus in Wasser oder Elektrolytlösung eingetaucht wird, Wasser oder Lösung in die Membranstruktur eindringen können und Zwischenräume besetzen, die infolge der Differenz zwischen dem Quellvolumen des Harzes und demjenigen des Binders entstehen. Die Selektivität ist in der Hauptsache durch die Struktur des Ionenaustauscherharzes bestimmt, und verstärkte Selektivität wird mit zunehmendem Vernetzungsgrad beobachtet. Die wahren Transportzahlen der Na-Ionen in Membranen dieses Typus wurden durch eine direkte Methode erhalten, bei der eine Korrektur für die Einflüsse der Diffusion durch die Membran angewandt wurde; die Werte wurden in Beziehung gesetzt zu den scheinbaren Transportzahlen, die sich aus der EMK von Konzentrationszellen ergeben, sowie zu den Transportzahlen für Wasser. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Reed, R. P. u. *R. P. Mikesell* (Boulder-Lab., Nat. Bur. of Standards, Boulder, Colo., USA). **Einige mechanische Eigenschaften von Strängen aus den Polyestern Mylar und Dacron bei niedrigen Temperaturen.** (Rev. Sci. Instruments [N. S.] **29**, 734–736, 1958.)

Die Spannungs- und Stoßfestigkeit von Strängen aus den Polyestern Mylar und Dacron wurden bei den Temperaturen 296°, 228°, 195° und 76° K untersucht. Die Mylarproben waren durch Verdrillen von 6 Folien gewonnen, die Dacronproben bestanden aus versponnenen Dacronfäden. Es zeigte sich, daß im Falle der Dacronproben die Festigkeit bei 76° K mindestens so groß ist wie bei gewöhnlicher Temperatur, während sich die Mylarproben bei den tieferen Temperaturen als wesentlich schwächer erwiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Dunn, J. R. u. *J. Scanlan* (The Natural Rubber Produc. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Änderung im Spannung-Dehnung-Verhalten von Vulkanisaten aus natürlichem Gummi während der Alterung.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 160–166, 1961.)

Messungen der Dehnung in Abhängigkeit von der angelegten Zugspannung wurden in Intervallen während der Alterung eines Peroxyd-Vulkanisats und eines sulfenamidbeschleunigten Schwefel-Vulkanisats von natürlichem Gummi durchgeführt. Neuere Arbeiten über die Beziehung zwischen der Struktur der Vulkanisate von natürlichem Gummi und dem Auftreten von nicht-*Gauss*schen Effekten in ihrem elastischen Verhalten ermöglichen einen Einblick in die Natur der Alterungsreaktion unter Verwendung der jetzigen Messungen. Diese stützen die früheren Schlußfolgerungen, daß das schwefellose Vulkanisat abgebaut wird wegen der oxydativen Spaltung der Polymerketten. Die Messungen zeigten, daß die Alterung des Schwefelvulkanisats auch auf die Spaltung der Polymerketten zurückgeht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Comer, J. J. (Coll. of Mineral Industries, Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Elektronenmikroskopische Studie über die Mullitbildung in gebrannten Kaolinen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 378–384, 1960.)

Im Bereich von 850–1200° wurde mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen (C-Aufdampfmatrizen) und Röntgenaufnahmen die Mullitbildung bei 2 mangelhaft und 2 gut kristallisierten Kaolinen verfolgt. Es ergab sich, daß bei den schlecht kristallisierten Proben die Kristallitbegrenzungen bereits bei 850° verschwinden, noch ehe die Mullitbildung röntgenographisch bemerkt werden konnte, was auf eine Art Fließbewegung zurückgeführt wird (der Autor verwendet das Wort „flow" mangels eines geeigneten treffenderen Ausdruckes). Bei großen, gut kristallisierten Kaolinen erfolgt die Mullitbildung in deutlich bevorzugter Orientierung, woraus geschlossen wird, daß Teilchengröße und Kristallperfektion als wesentliche Faktoren anzusehen sind.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Levy, P. W. (Brookhaven Nat. Labor., Upton, N. Y., USA). **Die Kinetik der durch Gammastrahlen erzeugten Färbung von Glas.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 389–395, 1960.)

Corning-Borosilicatglas färbt sich bei der Bestrahlung mit γ-Strahlen (^{60}Co) braun. Das Absorptionsspektrum des bestrahlten Glases weist 4 Banden auf, von denen 2 (entsprechend $E = 3{,}95$ und 2,58) bereits bei geringer, 2 weitere ($E = 4{,}84$ und 2,08 e. v.) bei höherer Bestrahlungsdosis sichtbar werden und die auf zwei verschiedene Vorgänge bei der Bestrahlung zurückzuführen sind: Färbung infolge bereits im Glas vorhandener Elektronendefekte und Färbung durch die Schaffung neuer Elektronenlücken infolge der Bestrahlung. Für die Abhängigkeit der ersteren von der Strahlendosis wird eine mathematische Beziehung entwickelt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Mike, T. M., B. L. Steierman und *E. F. Degering* (Gen. Res. Div., Owens-Illinois, Toledo, O., USA). **Einfluß der Elektronenbestrahlung auf die Eigenschaften verschiedener Gläser.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 405–407, 1960.)

Bis zu einer Dosis von 300 megareps bewirkt eine Bestrahlung von Na-Ca-Glas, Borosilicat- und Bleiglas mit 2-m.e.v.-Elektronen unbedeutende Änderungen der Biegefestigkeit, der chemischen Widerstandsfähigkeit der Dichte, des elektrischen Widerstandes, und der Lösungswärme dieser Gläser. Als einziger sichtbarer Effekt ergibt sich eine olivbraune Verfärbung der Gläser, die jedoch durch bekannte Mittel, z. B. Zusatz von CeO_2, vermeidbar ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar).

Barber, S. W., K. E. Forry und *D. F. Degering* (General Res. Div., Owens-Illinois, Toledo, O., USA). **Einfluß der Elektronenbestrahlung auf Elastizität und mechanische Dämpfung einiger Gläser.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 408–412, 1960.)

Außer den im vorangehenden Referat aufgezeigten Veränderungen einiger Glaseigenschaften ergibt sich bei einer Bestrahlung mit 2-m.e.v.-Elektronen bei Dosen zwischen 3–100 megareps für Borosilicatglas und 0,3–100 megareps für Bleiglas eine beträchtliche Dämpfung der Torsionsschwingungen, wobei sich tang δ bei Borosilicatglas um 10–15%, bei Bleiglas um 30–60% erhöht. Diese mechanischen Effekte und die sie begleitende Braunfärbung verschwinden jedoch bei 20stündigem Erhitzen auf 500° F, stellen also das Gegenteil einer Temperwirkung dar, weshalb sie als „disannealing-effect" bezeichnet werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Colloidal Centenary Symposium

In Commemoration of Thomas Graham

to be held at

The Royal College of Science and Technology, Glasgow, On Tuesday *June 27th, 1961*

under the auspices of the Faraday Society.

Speakers will include:

Sir *Eric Rideal*, F. R. S.,
Professor *J. A. V. Butler*, F. R. S.,
Dr. *A. S. C. Lawrence*,
Dr. *A. P. Prosser*.

Chairman: Mr. *D. C. Henry*.

Further information may be obtained from Dr. *A. J. Hyde*, Department of Chemistry, The Royal College of Science and Technology, George Street, Glasgow, C. 1.

3 moderne Einführungen in die Spektroskopie:

● **Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution**

Von *L. J. Bellamy*-London. Übersetzt von *W. Brügel*-Ludwigshafen
XVI, 300 Seiten mit 35 Abb. 1955. Ganzln. DM 24,—
Das unerläßliche Handwerkszeug für jedes Chemielabor, in welchem Konstitutionsaufklärung mittels UR-Spektroskopie betrieben wird!

● **Einführung in die Ultrarotspektroskopie**

Von *W. Brügel*-Ludwigshafen
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)
3. neubearbeitete Auflage
Ca. XVI, 440 Seiten mit 195 Abb. 1961. Ganzln. ca. DM 64,—
Die bewährte Einführung für jeden Chemiker und Physiker, der sich der Methode der UR-Spektroskopie bedient!

● **Einführung in die Ramanspektroskopie**

Von *J. Brandmüller*-Bamberg und *H. Moser*-München
unter besonderer Mitarbeit von *H. Kriegsmann*-Dresden und *G. Matz*-Ludwigshafen
mit einem Geleitwort von Sir *C. V. Raman*-Bangalore
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 70)
Ca. XVI, 480 Seiten mit 193 Abb. 1961. Ganzln. ca. DM 84,—
Die lang erwartete moderne Einführung in die Ramanspektroskopie für Chemiker und Physiker!

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

FILED IN STACKS
21 Aug'61R

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder
Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany